**UNIVERSIDAD DE CHILE**
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS**
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE MINAS**

# LIXIVIACIÓN DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE DE BAJA LEY EN COLUMNAS UNITARIAS UTILIZANDO LA TECNOLOGÍA CUPROCHLOR®

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS**

**RICARDO ANDRES DUQUE SOTO**

PROFESOR GUÍA:
GONZALO MONTES ATENAS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
FERNANDO VALENZUELA LOZANO
LETICIA CONCA BENITO

SANTIAGO DE CHILE
AGOSTO 2014

# RESUMEN

Este trabajo tiene por objetivo estudiar experimental y teóricamente la lixiviación de sulfuros de cobre de baja ley en columnas unitarias enchaquetadas, aplicando el protocolo CuproChlor®, actualmente implementado en Minera Michilla (Antofagasta Minerals S.A.). Se evaluó el impacto de cambios en el tiempo de pretratamiento aglomeración-curado sobre la cinética de extracción de cobre. Los experimentos de lixiviación se realizaron a 40°C en las columnas unitarias enchaquetadas y consistieron en pruebas realizadas en dos etapas: (i) 45 días de riego con solución ILS (solución intermedia de lixiviación), y (ii) 10 días de riego con solución de refino. La estimación de la extracción de cobre desde un mineral de baja ley (0,3% Cu), involucró un desafío significativo a nivel de las técnicas de análisis utilizadas, así como también en la estrategia de manejo de datos experimentales. Se formularon dos vías para la estimación de la extracción de cobre vía balances de masa y, en forma separada, se determinó la extracción global de cobre usando el análisis de ripios de cada una de las columnas. La extracción global de cobre obtenida por balances de masa sobreestimó la extracción global obtenida usando el análisis de ripios. Utilizando el análisis de error por propagación, se obtuvo que dicha sobreestimación está dentro del rango de incerteza de los cálculos. Con respecto al ácido durante el proceso, en un comienzo este se consumió pero luego existió generación del mismo, probablemente debido a la liberación de protones provocada por reacciones paralelas que se espera que ocurran dentro del sistema tales como la reducción de azufre elemental y la oxidación de la calcosina, ambas con reducción de férrico. Con la extracción de cobre corregida, se construyó un modelo de componentes cinéticos de lixiviación utilizando el modelo del núcleo sin reaccionar controlado por reacción química. Lo anterior se consideró debido a que las entalpías de reacción de los sulfuros de cobre presentes en el sistema son del orden de 20kJ/mol o mayor. Se obtuvo una buena correlación entre la composición asociada a cada componente cinético de lixiviación con la mineralogía inicial presente en el sistema: el componente de lixiviación rápida tiene una fracción másica de cobre de 1,73% aprox. (promedio) lo que concuerda con los bajos porcentajes en masa de cobre asociados a óxidos de cobre en el mineral, que son cercanos al 4,5%. Los sulfuros de cobre presentes en el sistema, poseen un alto porcentaje en masa de cobre (57%) y un alto grado de liberación (principalmente la calcopirita). Dichos porcentajes corregidos con la liberación correlacionaron bien con los porcentajes másicos de los componentes intermedios y lentos obtenidos con el modelo, que juntos representan cerca del 30% en el mejor de los casos. Se observó que el tiempo de pre-tratamiento del mineral no tiene un efecto importante sobre la extracción final de cobre, pero sí sobre la cinética inicial de extracción. En efecto, a mayor tiempo de aglomeración-curado mayor la cinética de extracción durante las primeras horas. Adicionalmente, estudios termodinámicos de las reacciones electroquímicas y de la especiación del sistema acuoso del protocolo CuproChlor® permitieron concluir que el ión férrico no se regenera por la presencia de iones cúpricos libres en solución. Solo la presencia de iones mono-clorurados permitiría la regeneración del oxidante solo si se trabaja con una razón baja de férrico/ferroso y concentración controlada de la especie oxidante.

## ABSTRACT

This research work aims at studying experimentally and theoretically the leach of low grade copper sulphide ores using the CuproChlor® protocol, currently under application at Michilla mine site owned by Antofagasta Minerals S.A. The impact of the agglomeration-curing time onto the copper leaching kinetics was assessed using unitary jacketed-columns. The experiments were carried out at 40°C and consisted of two stages tests: (i) 45 days leach with Intermediate Leach Solution and, (ii) 10 days leach with refine solution. The computation of copper extraction from a low grade ore (0.3% Cu approx.) posed a significant challenge at both selecting a suitable chemical analysis technique and handling and analyzing experimental results. Copper extraction was estimated using two computation paths using mass balances and, independently, copper global extraction was calculated using the copper grade of the leached residue. The global copper extraction was overestimated when applying the mass balance equations with respect to the calculations using the copper grade of the residual solid material. The error by propagation analysis showed that the overestimation was within the uncertainty of the mass balance calculations. The mass balance of the acid showed that in some cases, notably those with longer pretreatment time, the process consumed acid and then turned to acid generation for all cases studied. Such acid generation is expected to occur as a result of the ongoing side reactions such as elemental sulfur reduction and oxidation of chalcocite, both including reduction of ferric. Once the copper extraction was corrected, a kinetic component leach model based on the shrinking core model was built and applied to the data. The shrinking core model used was that governed by chemical reaction since the leaching reaction enthalpies of the copper-bearing minerals present in the ore were 20 kJ/mol and above. Good correlation was found between the chemical composition associated to each leach kinetic component and the ore mineralogy: fast leaching components were found to have a small mass fraction (1,73%) in agreement with the mass proportion of copper oxide species in the ore (4,5%). Copper sulphide minerals (57% Cu) compositions on size by liberation basis were mainly linked with slow and intermediate leach kinetics (30% in the best case).

It was found that the agglomeration-curing time did not have an impact on the global copper extraction but a slight influence on the leach kinetics during the beginning of the process. In fact, the longer the agglomeration-curing time the more significant the copper extraction over the first few hours of the process. In addition, thermodynamic studies of the aqueous phase speciation and chemical reactions occurring in the CuproChlor® process allowed concluding that the ferric ions cannot be regenerated via the reduction of cupric ions. Only when soluble species of copper chloride complexes, particularly mono-chloride cupric species, are in the system would serve as precursors for ferric ions regeneration from the ferrous state, with both iron species in solution forming chloride complexes. On this basis, the best aqueous conditions to enhance the regeneration of the ferric ions would entail working with low ferric/ferrous ratio with good control of the concentration of ferric ions in solution.

**AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar le agradezco a mi madre, por tantos años de esfuerzo y sacrificio, luchando por darnos lo mejor tanto a mí como a mis hermanas, siendo madre y padre a la vez durante toda mi infancia y adolescencia. Eres un ejemplo en mi vida, no cambio por nada todos los momentos difíciles que nos ha tocado enfrentar como familia, te amo.

A mis hermanas por el apoyo incondicional a lo largo de mi vida, siempre estaré allí para ustedes. A mi padre por todos los momentos que hemos vivido, por todo lo malo y lo bueno.

A Marcelo por la alegría que ha traído estos últimos años.

A Victoria, por el cambio que ha provocado en mi vida este último tiempo, y por la ayuda con la redacción y la elaboración de figuras dentro de este trabajo de título.

A mis amigos de infancia, Pablo Gracia, Juan Moncada, Nicolás Angulo, Rolando Morales, Daniela Angulo, Luna Renard y Daniela Guarini, por estar siempre presentes y compartir a lo largo de tantos años, siempre es necesario tomarse un tiempo para ver a los amigos y desconectarse de los deberes.

A mis compadres de universidad Juan Dreyfus, Cristóbal Lastra, Sebastián Cruzat, Jaime Rojas y Gonzalo Jeldres, entre otros, por hacer de estos largos 7 años un período más grato y llevadero, no habría sido lo mismo sin ustedes.

A los colegas mineros por todos los trabajos realizados en conjunto y por la buena onda de los últimos años, Miguel Jorquera, Francisco Sepúlveda, Diego Olivares, Katherine Salazar, César Arredondo, Javier Merrill; imposible nombrar a todos en tan pocas líneas.

A Nicolás Moraga por la ayuda en la implementación del sistema de columnas y la toma de muestras.

A mi profesor guía Gonzalo Montes, muchos estudiantes tienen la impresión de que es muy exigente y es una persona intransigente. Para mí, es una de las mejores personas que me ha tocado conocer en mi vida universitaria, preocupado y con una paciencia de oro, como pocos.

Finalmente agradecer a Nury Briceño y Jaime Jacob, por la buena disposición y la intención de que este trabajo resultara lo mejor posible.

Mis palabras jamás podrán expresar la gratitud que siento por todos ustedes, jamás lo habría logrado solo.

GRUPO ANTOFAGASTA MINERALS

Minerals & Metals Characterisation and Separation Research Group

**TABLA DE CONTENIDO**

# ÍNDICE DE TABLAS

# ÍNDICE DE FIGURAS

## ÍNDICE DE ECUACIONES

# 1. INTRODUCCIÓN

Chile es reconocido como un país de grandes reservas minerales [1]. Específicamente, en la minería metálica se destaca la producción de cobre, hierro, molibdeno, manganeso, plomo, zinc, oro y plata [1]. De estos productos, el de mayor interés es el cobre, debido al gran impacto que este tiene en la economía del país. En efecto, en la actualidad Chile no es solo el país con las mayores reservas mundiales de cobre, sino también es el principal productor de cátodos y concentrados de cobre, los que son exportados para ser procesados y obtener productos manufacturados [2]. En el año 2013 se produjeron en Chile 5,77 millones de toneladas de cobre, cifra que representa alrededor del 34% de la producción de cobre a nivel mundial [3]. La minería como actividad, representa en la actualidad cerca del 12% del PIB nacional (los valores que representa la actividad minera dentro del PIB en los últimos años se muestran en la Tabla 1).

*Tabla 1. Porcentaje participación minería en el PIB de Chile, años 2008 a 2013 [4].*

| PRODUCTO INTERNO BRUTO Y PORCENTAJE DE PARTICIPACION DE LA MINERIA (SERIE 2008) (1) | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Año | PIB a Precios Constantes Serie Empalmada | | PIB a Precios Corrientes del Año | |
| | Millones de pesos | % Variación anual | Millones de pesos | |
| 2008 | 93.847.932 | | 93.847.932 | |
| 2009 | 92.875.262 | -1,0% | 96.443.761 | |
| 2010 | 98.227.638 | 5,8% | 111.007.886 | |
| 2011 | 103.963.086 | 5,8% | 121.402.822 | |
| 2012 | 109.558.126 | 5,4% | 129.600.791 | |
| 2013 | 114.022.307 | 4,1% | 137.212.064 | |
| | % Participación de la Minería en el PIB | | | |
| | A Precios Encadenados (millones de pesos) | % | A Precios Corrientes (millones de pesos) (%) | |
| 2008 | | 18,4% | | 14,0% |
| 2009 | | 18,8% | | 13,6% |
| 2010 | 13.218.971 | 17,9% | 17.743.114 | 16,0% |
| 2011 | 12.535.539 | 12,06% | 18.070.636 | 14,9 % |
| 2012 | 13.010.328 | 11,88% | 16.620.649 | 12,8% |
| 2013 | 13.806.669 | 12,11% | 15.283.893 | 11,1% |

Es importante mencionar que existen actualmente empresas estatales y privadas dedicadas a la explotación y obtención del cobre. La principal empresa estatal es la Corporación Nacional del Cobre de Chile (CODELCO), que en el año 2013 tuvo una producción de 1.791.524 toneladas métricas de cobre fino, lo que representa un 31,02% de la producción nacional, además de un 73% de las ventas, ya que el otro 21% corresponde a concentrado de cobre y un 6% a blíster y ánodos [5]. Entre las empresas privadas se destaca Antofagasta Minerals S.A. (AMSA), que cuenta con tres divisiones productivas a la fecha. Las divisiones en orden de mayor a menor producción son: Minera Los Pelambres, Minera Centinela (fusión de Minera Esperanza y Minera El Tesoro) y Minera Michilla. Las producciones de cobre de cada una se presentan en la Tabla 2.

*Tabla 2. Producción total de cobre por faena, AMSA, año 2012 [6].*

| División | Producción Anual (2012) [ton] |
|---|---|
| **Los Pelambres** | 403.700 |
| **Esperanza** | 163.200 |
| **El Tesoro** | 105.000 (cátodos) |
| **Michilla** | 37.700 (cátodos) |

En la actualidad existen problemas relevantes relacionados con la extracción de cobre de minerales sulfurados de leyes bajas, ya que por un lado se tratan por la vía pirometalúrgica, la cual es demasiado contaminante en comparación con la hidrometalurgia, sin embargo esta última da como resultado extracciones bajas de cobre a tiempos muy elevados.

El estudio busca identificar oportunidades de mejorar la extracción de cobre desde minerales de baja ley, utilizando un proceso hidrometalúrgico que se lleva a cabo en Minera Michilla, y fue patentado hace más de una década por Jaime Rauld, Freddy Aroca, Raúl Montealegre y Abraham Backit. Este proceso ha sido denominado CuproChlor® [7]. La principal diferencia entre este proceso y una operación clásica hidrometalúrgica de extracción de cobre radica en que durante el proceso de aglomeración se adiciona $CaCl_2$, para mejorar la cinética de extracción de cobre y la permeabilidad del mineral en la columna [7].

### 1.1. Motivación del trabajo

Dentro de los minerales que contienen cobre, la calcopirita es el más abundante en la tierra [1]. Estudios preliminares señalan que la calcopirita es un mineral refractario a procesos hidrometalúrgicos, es decir, es difícil de lixiviar. Esto habitualmente se ha asociado a la formación de una capa pasivante de azufre o jarosita u otro subproducto de reacción que se forma bajo una variedad de condiciones de lixiviación. Es por esto que se hace necesario encontrar sistemas de extracción de cobre desde este mineral, alternativos a la vía de la pirometalurgia, que sean eficientes y de bajo costo, buscando además reducir cada vez más los tiempos de la operación. Lo anterior, en conjunto con el hecho de que las leyes de los minerales de cobre son cada vez menores (se han ido consumiendo los de leyes mayores), y el aumento en la complejidad de los mismos hoy en día, hacen que la pirometalurgia no sea una opción viable a nivel industrial [1].

Aún no se implementa un sistema de lixiviación de calcopirita y minerales sulfurados primarios de cobre a escala industrial que genere extracciones realmente importantes de cobre [7]. Para esto, en esta oportunidad se utilizará el proceso CuproChlor® patentado por Minera Michilla, perteneciente al grupo Antofagasta Minerals S.A.

Específicamente, se busca evaluar el impacto que tiene realizar variaciones del proceso aglomeración - curado sobre la extracción de cobre desde minerales sulfurados de baja ley, utilizando el protocolo de lixiviación CuproChlor®.

De esta forma, es que se concreta un proyecto a desarrollar en conjunto entre la División de Innovación de AMSA y el grupo de investigación $M^2CS$ (Minerals & Metals Characterization and Separation) de la Universidad de Chile. Para esto, se implementó un sistema de 5 columnas unitarias, que operarán a 40°C, donde se lixiviará un mineral sulfurado de cobre de baja ley (que posee una ley cercana a 0,3% de cobre).

Adicionalmente, se espera realizar un análisis crítico del proceso patentado por Antofagasta Minerals S.A., así como también desarrollar un modelo simplificado de lixiviación que incorpore información sobre la mineralogía original del mineral (información textural del mineral). En la actualidad existen pocos modelos de lixiviación que relacionen la mineralogía con la cinética de extracción desde minerales que contienen cobre, es por esto que se quieren sentar bases para posteriormente desarrollar un modelo más elaborado.

## 1.2. Objetivos

### *1.2.1. Objetivo General*

- Estudiar la lixiviación de sulfuros de cobre de baja ley en columnas unitarias utilizando la tecnología CuproChlor®.

### *1.2.2. Objetivos Específicos*

Se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Analizar críticamente el estado del arte del proceso de lixiviación de sulfuros de cobre de baja ley, así como también el protocolo de lixiviación CuproChlor®.
- Diseñar un protocolo de lixiviación de columna unitaria para analizar la cinética de extracción de Cu, variando el proceso aglomeración-curado y operando a temperatura constante.
- Determinar el impacto de variaciones en el tiempo del proceso aglomeración - curado sobre la extracción de cobre, utilizando el protocolo de lixiviación CuproChlor®.
- Desarrollar un modelo cinético estructural basado en la textura del mineral original que permita determinar componentes de lixiviación.

## 1.3. Alcances

Los alcances de este trabajo de título son los siguientes:

- No se considera o estudia el impacto de variaciones en la distribución de tamaño de partículas del mineral de entrada al proceso. Tampoco se estudiará la variación de la temperatura, la cual se mantendrá constante a lo largo del proceso.

- Solo se realizarán experimentos a escala piloto, que no buscan reproducir o emular resultados a escala industrial.

- Los tiempos del proceso aglomeración - curado no se mencionarán por temas de confidencialidad, pero se realizará un análisis cualitativo que permita comprender los resultados de extracción de cobre.

## 1.4. Estructura del Trabajo de Título

El Capítulo 1 tiene como objetivo introducir el tema que se desarrolla a lo largo del texto y explicar la motivación del mismo, así como también plantear los objetivos y alcances del trabajo de título.

El Capítulo 2 presenta todos los antecedentes bibliográficos relacionados con el tema a tratar, con especial énfasis en el proceso CuproChlor®.

Posteriormente, el Capítulo 3 muestra la metodología, contemplando tanto la implementación del sistema de columnas unitarias, como el funcionamiento de las mismas. Además se presentan los métodos de cálculo, tanto de recuperaciones y otras variables, como por ejemplo la evaporación; y finalmente se introduce el propósito del modelo de lixiviación.

El Capítulo 4 da a conocer todos los resultados obtenidos, con los gráficos y tablas pertinentes, además de los análisis respectivos de estos resultados y del desarrollo e implementación del modelo de lixiviación. También dentro de este capítulo, se presenta un análisis crítico del proceso CuproChlor®, con análisis químicos y termodinámicos.

El Capítulo 5 presenta las conclusiones generales del tema, luego el Capítulo 6 contiene las recomendaciones. Finalmente se tiene el capítulo de referencias para luego terminar con los distintos anexos.

# 2. ANTECEDENTES

## 2.1. Antecedentes generales de los minerales de cobre y la hidrometalurgia

La ocurrencia de minerales de cobre usualmente está asociada a la presencia de compuestos oxidados y sulfurados del metal [8].

Los óxidos son todos aquellos que integran en su fórmula química el oxígeno como elemento constitutivo principal. Esta particularidad, en algunos casos, les otorga una especial facilidad para implementar la extracción de cobre en presencia de soluciones ácidas [9]. Los minerales oxidados de cobre más importantes de acuerdo a su abundancia y valor económico son los siguientes: malaquita ($Cu_2CO_3(OH)_2$), crisocola ($(Cu,Al)_4H_4(OH)_8Si_4O_{10}*nH_2O$) y atacamita ($Cu_2Cl(OH)_3$). Por otro lado, los minerales sulfurados de cobre son los que contienen azufre en su composición, y por lo general, se tratan por la vía de la concentración de minerales y la pirometalurgia para extraer el cobre desde su estructura. Los sulfuros de cobre más importantes son la calcosina ($Cu_2S$), la covelina ($CuS$), la bornita ($Cu_5FeS_4$) y el más abundante de todos, la calcopirita ($CuFeS_2$) [9]. En la Figura 1 se pueden observar las zonas en las cuales se ubican estos minerales dentro de un depósito con mineralización primaria de calcopirita y pirita. Los óxidos de cobre, previamente mencionados, se ubican en la franja verde, es decir en la zona de óxidos supérgenos de cobre, luego en la zona de sulfuros supérgenos se encuentran la calcosina y la covelina (franja roja) y en la más profunda, denominada zona primaria o hipógena, se encuentran la calcopirita, la bornita y la pirita, principalmente.

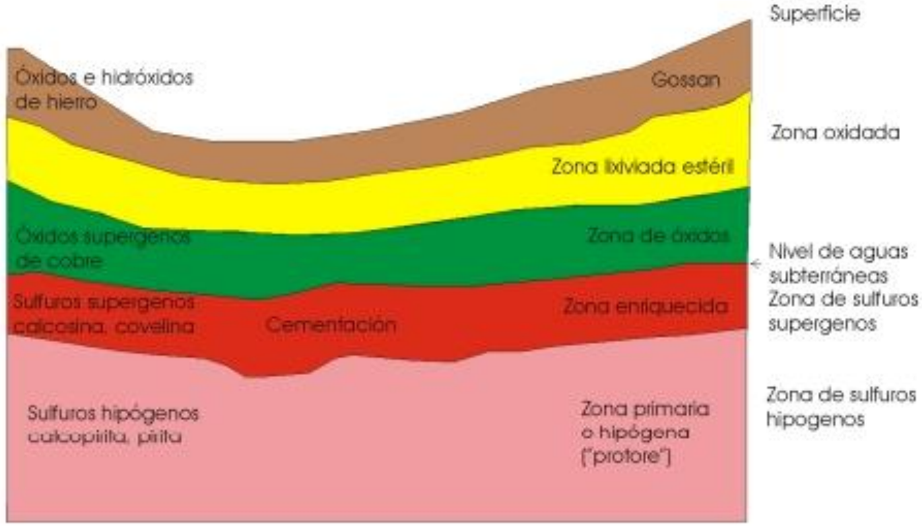



*Figura 1. Perfil supérgeno típico de un depósito con mineralización primaria de calcopirita, pirita y cuarzo (pórfido cuprífero) [10].*

Dependiendo de la mineralogía y de las características químicas particulares de los minerales de cobre, se selecciona la tecnología que se utilizará para extraer el metal. Las más comunes son concentración por flotación, normalmente asociada al tratamiento de sulfuros de cobre, y por otro lado se tiene la hidrometalurgia, que se selecciona para tratar los óxidos y minerales mixtos (mezcla de minerales óxidos-sulfuros, estos últimos de tipo secundarios) del metal. Por una parte, la flotación es un proceso físico-químico en la cual el mineral reducido en tamaño se adhiere superficialmente a burbujas, lo que determina la separación del mineral de interés. Este proceso está fuera de los alcances de este estudio, pero para mayor información se sugiere revisar Mineral Processing Technology (B.A. Wills, T.J. Napier-Munn).

Por otra parte, la hidrometalurgia es el proceso de obtención de cobre, que sigue de manera clásica las etapas de aglomeración, lixiviación, extracción por solventes (SX) y electro-obtención (EW), como está señalado en la Figura 2 [11].

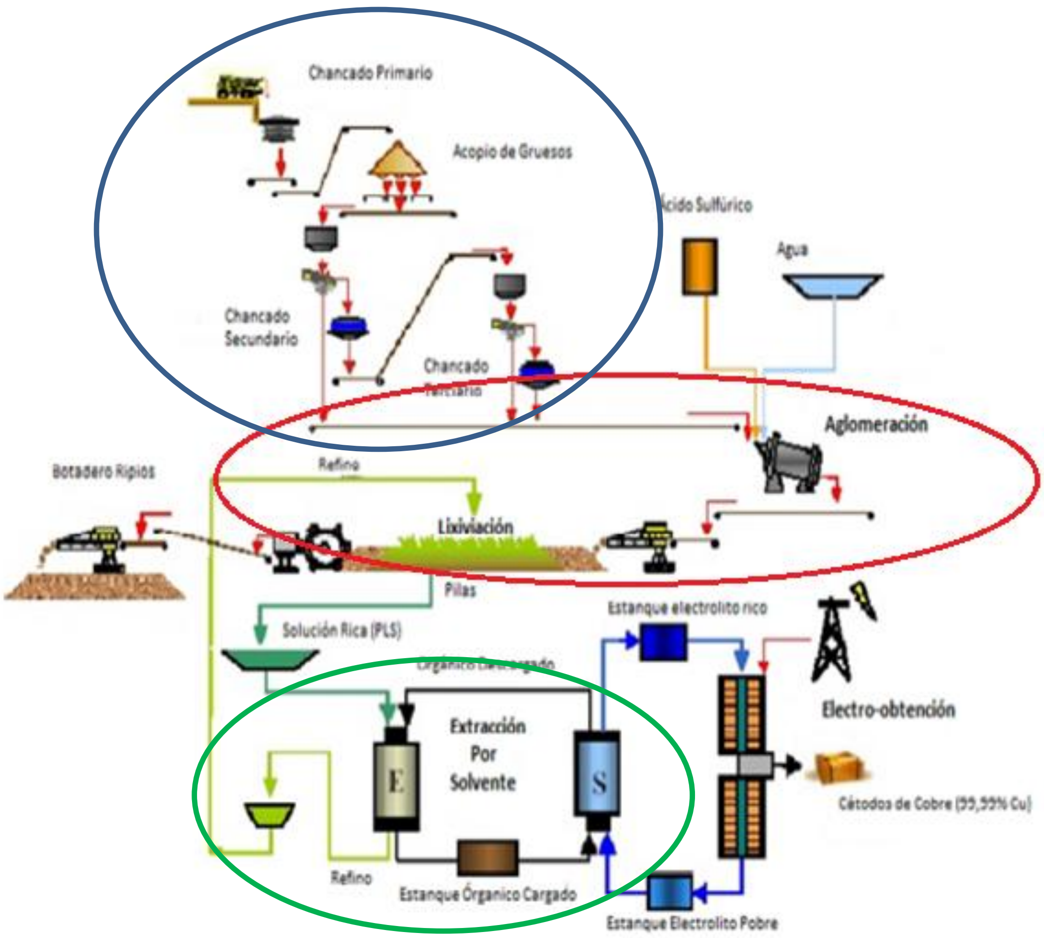



*Figura 2. Diagrama general de la hidrometalurgia del cobre.*

Luego de una reducción de tamaño del mineral, señalado por un óvalo azul en la Figura 2 (chancado primario, secundario y terciario), se realiza el proceso de aglomeración que busca adherir las partículas finas de mineral a las más gruesas, permitiendo que la posterior lixiviación sea un proceso más eficiente al aumentar la permeabilidad. Ambos procesos están resaltados por el óvalo rojo en la Figura 2.

El proceso de lixiviación tiene por objetivo extraer el cobre desde la fase sólida y transferirlo a una fase acuosa de forma estable, segura y expedita a una fase acuosa [9] (mayores detalles del proceso de lixiviación se abordarán en la Sección 2.3). Dicha fase acuosa o pregnant leach solution (PLS) es luego purificada y concentrada en la etapa de extracción con solventes.

La extracción por solventes (óvalo verde Figura 2) involucra la transferencia del ión de cobre desde la solución acuosa de lixiviación (PLS) a una fase orgánica utilizando un compuesto orgánico denominado extractante. En el caso del cobre, el extractante usado a nivel comercial son oximas. Durante la extracción, el ión de cobre se intercambia por dos iones de hidrógeno presentes en la oxima. Luego el orgánico cargado ($R_2Cu$) se agota en una solución concentrada de ácido sulfúrico, llamada electrolito. Este proceso se conoce como re-extracción. El electrolito rico está alrededor de 10 veces más concentrado en cobre que la solución de salida de la lixiviación y casi libre de impurezas. Así el cobre se transfiere desde el PLS a la fase orgánica y luego a otra fase acuosa que es alimentada al proceso de electro-obtención (EW) [11].

El proceso de electro-obtención, consiste en la transformación electroquímica del cobre disuelto en un electrolito en cobre metálico. Este proceso se lleva a cabo en una celda electrolítica, donde continuamente está circulando el electrolito acuoso que contiene disueltos sulfato de cobre ($CuSO_4$) y ácido sulfúrico ($H_2SO_4$). En la celda ocurren reacciones del tipo electroquímicas. En el cátodo el ión cúprico es reducido a cobre metálico por los electrones que suministra la corriente. En el ánodo hay un déficit de electrones y se genera la descomposición del agua, desprendiendo oxígeno gaseoso y produciendo ácido [11].

La ventaja principal de los procesos hidrometalúrgicos es que pueden ser aplicados tanto a óxidos como a sulfuros secundarios, además de ser procesos más económicos y de menor gasto energético, al poder ser implementados normalmente a temperatura y presión ambiente.

El proceso que se estudiará en este trabajo incluye el proceso de aglomeración, curado y lixiviación. En consecuencia, en las Secciones 2.2. y 2.3., se presentará una revisión de estos dos procesos en mayor detalle.

## 2.2. Aglomeración y Curado

La existencia de finos en el lecho de lixiviación produce deficiencias en la fluidodinámica del proceso al existir migración vertical de finos durante la operación, impidiendo un flujo uniforme de la solución. La segregación de finos, originada en el montaje de la pila o bien durante la operación, genera áreas ciegas entre tamaños gruesos disminuyendo la percolación y además la estructura del lecho promueve el flujo de solución por zonas de fácil acceso, también denominadas canalizaciones [12].

El proceso más empleado para enfrentar el problema de permeabilidad originado por los finos, es la aglomeración. El proceso de aglomeración consiste en la adhesión de partículas finas a las más gruesas que actúan como núcleos, como se aprecia en la Figura 3. Para que se produzca la unión de partículas es necesaria la acción de un agente aglomerante o aglutinante. En el caso de lixiviación de cobre en pilas, el aglomerante utilizado es agua junto con ácido sulfúrico, aunque en algunos casos, como en el proceso CuproChlor®, se utilizan aditivos (como el cloruro de calcio) que permiten mejorar las características del aglomerado. La adición de ácido permite la incorporación de una parte del agente lixiviante en la aglomeración, junto con mejorar las características del aglomerado [12].

Una vez aglomerado el mineral, se construye la pila, asegurándose que la disposición del material sea homogénea y se deja reposar por algunos días. Este período de reposo se denomina curado y permite la sulfatación de los óxidos existentes. Es recomendable que el ácido y el agua sean adicionados en forma separada. El curado se completa con una etapa de reposo de uno a tres días que asegura la reacción del ácido presente, para luego comenzar la lixiviación del mineral [12].

Los procesos de aglomeración y curado son normalmente recomendados porque mejoran la permeabilidad del lecho, disminuyen el tiempo de lixiviación, disminuyen (normalmente) el consumo de lixiviantes, aumenta la concentración en el PLS (de este modo se puede disminuir el tamaño de la planta de SX), los ciclos de lavado son más efectivos y aumenta el porcentaje de extracción [12].

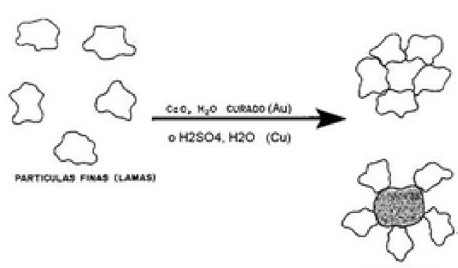



*Figura 3. Concepto de Aglomeración.*

### 2.3. Lixiviación

La lixiviación es la disolución preferente de uno o más componentes de una mezcla sólida por contacto con un disolvente líquido [13]. En el caso del cobre, este se disuelve en una solución ácida (generalmente ácido sulfúrico).

#### *2.3.1. Impacto de la mineralogía en la cinética de lixiviación*

Dependiendo de las características y la ocurrencia del material valioso dentro del mineral (concentrado, mineral de alta ley o mineral de baja ley), y de sus características químicas y mineralógicas, (sulfuros, óxidos o mixtos) el proceso de lixiviación tendrá una cinética determinada que definirá la forma en que el proceso se implementará a escala industrial. No todos los minerales poseen idéntica reactividad ante un proceso de lixiviación, es decir, no tienen la misma velocidad de disolución. La Tabla 3 muestra la cinética de disolución de las distintas especies minerales [14]. El tiempo de lixiviación puede variar desde algunas semanas, en el caso de los minerales oxidados, hasta más de un año, para el caso de los sulfurados.

*Tabla 3. Velocidades de disolución de las principales especies de cobre, al ser expuestas a una solución de ácido sulfúrico, ordenadas según su cinética relativa [14].*

| Especies Minerales de Cu | Cinética Relativa | Tiempos de Referencia |
|---|---|---|
| **Carbonatos (malaquita, azurita), Sulfatos y Cloruros** | Muy rápida (a temperatura ambiente) | Segundos – Minutos (disolución completa) |
| **Óxidos Cúpricos (tenorita), Silicatos** | Rápida (requiere medio ácido) | Horas (disolución completa) |
| **Cobre nativo, óxidos complejos y óxidos cuprosos (cuprita)** | Moderada (requiere oxidante) | Días – Semanas (disolución puede no ser completa) |
| **Sulfuros simples (cs, cov)** | Lenta (requiere oxidante) | Semanas – Meses (disolución puede no ser completa) |
| **Sulfuros complejos (cpy, bornita, enargita)** | Muy lenta (requiere oxidante) | Años (disolución incompleta) |

La operación de lixiviación puede implementarse utilizando procesos basados en la irrigación, ya sea en pilas, botaderos o lixiviación in situ; o basados en la agitación, que se lleva a cabo en reactores [15]. Actualmente, los procesos más utilizados debido a su bajo costo de capital y operacional, son la lixiviación en pilas y en botaderos.

La lixiviación en botaderos se aplica en minerales de cobre de ley marginal (ROM) mientras que la lixiviación en pilas se aplica a minerales chancados y apilados sobre un terreno previamente impermeabilizado. En ambos casos, la solución lixiviante es suministrada en la parte superior del material apilado, percolando a través de él principalmente por efecto de la gravedad. La solución drenada se colecta en la parte inferior del material apilado para luego ser trasladado a piscinas, y luego a etapas posteriores de recuperación del metal de interés. Como productos de dichas etapas se obtiene una solución ácida agotada, la cual es acondicionada y recirculada a la operación de lixiviación [16].

### *2.3.2. Implementación del proceso de lixiviación en pilas*

La lixiviación en pilas se basa en la percolación de la solución lixiviante a través de un mineral chancado y apilado, el que está formando una pila sobre un terreno previamente impermeabilizado. La base de la pila tiene una pendiente tal que permita que el líquido escurra a la canaleta de recolección de soluciones. La solución drenada se colecta en un estanque, para luego ser enviada a la etapa de recuperación del metal de interés, obteniéndose una solución agotada, la cual es acondicionada y reutilizada para lixiviar nuevas pilas de mineral. Se aplica a minerales de alta ley debido a los costos de operación y transporte. Los tiempos de lixiviación en este proceso son de algunas semanas en el caso de minerales oxidados, y varios meses en el caso de sulfuros. Generalmente las granulometrías del material de alimentación van desde 1/4" hasta 3/4” [17] aunque por lo general la granulometría adecuada para un proceso de lixiviación en pila varía dependiendo del mineral a tratar.

Por lo general, la pila es irrigada con la solución lixiviante por sistemas de aspersión o goteo, utilizando tasas de irrigación desde 5 a 40 [$l/h/m^2$]. En el caso de minerales oxidados, normalmente la irrigación es continua; en cambio para minerales mixtos o sulfurados se utiliza un sistema de irrigación intermitente para lograr una concentración más alta de cobre en la solución efluente, utilizando un menor volumen de solución.

La altura que debe tener la pila es un factor de decisión importante y su elección depende de la permeabilidad de la pila, la aireación del sistema y la concentración esperada de la solución. A veces pilas de menor tamaño tienen mayor recuperación; sin embargo, se necesita mayor área de pila, lo cual es importante cuando la disponibilidad de terrenos es

limitada. Adicionalmente dependiendo de los equipos utilizados y la estabilidad del talud, se establecen límites a la altura de pila que es posible lograr.

De acuerdo con su modo de operación existen dos tipos de pilas: (i) dinámicas y (ii) estáticas:

*(i)* *Pila Dinámica*: implica la coexistencia en la pila de materiales que están en distintas etapas del ciclo de tratamiento. Consiste en reutilizar continuamente el mismo pad (o superficie) de material aislante, el mineral agotado se retira de la pila y se acopia en un botadero dejando el lugar para cargar mineral fresco. Con este método se requiere poco terreno, pero el pad debe ser muy resistente, de modo de permitir un movimiento continuo de material en carga o descarga de las distintas zonas [9].

*(ii)* *Pila Estática (permanente)*: consiste en someter todo el mineral acopiado en la pila a las diversas etapas del ciclo de tratamiento (curado - lixiviación - reposo - lavado) en forma simultánea. La velocidad de producción es variable y para mantener las condiciones de alimentación de extracción por solventes se deben combinar diferentes ciclos de lixiviación [9].

En las Figuras 4 y 5 se muestran estos dos tipos de pilas de lixiviación:

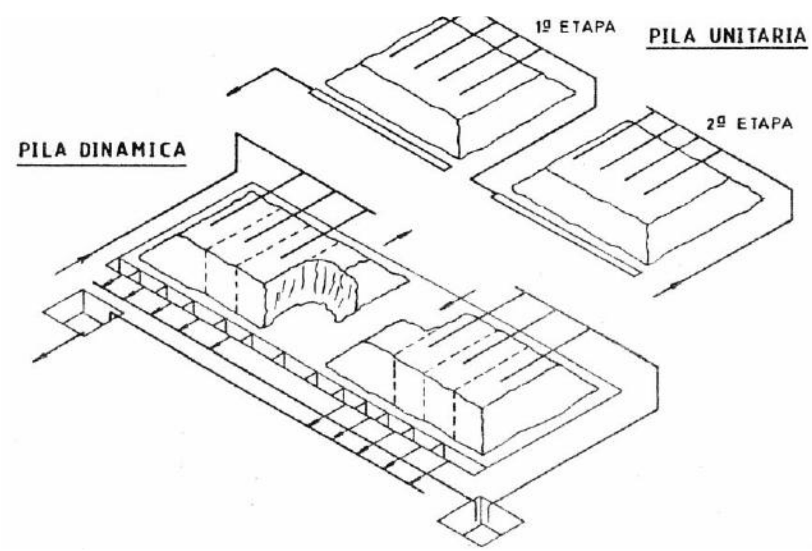



*Figura 4. Pila dinámica de lixiviación.*



*Figura 5. Pila permanente de lixiviación.*

### *2.3.3. Medios de lixiviación*

Los procesos de lixiviación se pueden clasificar de acuerdo al medio lixiviante utilizado. Los más utilizados son: sulfato, cloro, nitrato y amonio. El ácido sulfúrico en conjunto con otros agentes oxidantes, tales como, el oxígeno y el ión férrico han recibido gran atención debido principalmente a su bajo costo, mínimos problemas de corrosión y a la posibilidad de regenerar el ácido sulfúrico en la etapa de electro-obtención. A continuación se describen los medios lixiviantes más utilizados y sus principales características (Tabla 4).

*Tabla 4. Medios lixiviantes y sus características [18].*

| Medio Lixiviante | Características |
|---|---|
| **Sulfato** | • Altos rendimientos de azufre<br>• Recuperación de metales preciosos desde residuos<br>• Se puede aplicar electro-obtención<br>• Fácil recuperación de metales asociados |
| **Cloro** | • Altos rendimientos de azufre<br>• Posibilidad de recuperar metales preciosos<br>• Electro-obtención muy compleja<br>• Alta corrosión |
| **Nitrato** | • Bajos rendimientos de azufre<br>• Baja recuperación de metales preciosos<br>• Materiales convencionales de construcción<br>• Electro-obtención después de SX |
| **Amonio** | • Azufre se convierte en sulfato<br>• Dificultad de recuperar metales preciosos<br>• Materiales convencionales de construcción<br>• Posible reducción de $H_2$ |

### *2.3.4. Variables operacionales del proceso de lixiviación*

- **Granulometría:** La cinética de lixiviación es mejor mientras más fino es el mineral, sin embargo otras condiciones como la permeabilidad y la aireación se ven favorecidas cuando el mineral es más grueso. Finalmente el tamaño óptimo debe obedecer una relación entre estos factores y el costo de la etapa de molienda [19]. Para la lixiviación en pilas, la granulometría es normalmente de media a gruesa, con un tamaño máximo de 3/2" a ¾".

- **Tasa de riego**: Esta tasa debe ser óptima y debe cumplir con el aporte de ácido necesario para obtener altas concentraciones de cobre y un bajo contenido de impurezas en el PLS, considerando también una recuperación que debe ser económicamente rentable [19]. Los valores de tasas de riego más comunes son entre 10 y 20 [$l/h/m^2$].

- **Concentración de ácido**: Se debe cuidar que no exceda un límite, ya que no solo su consumo es un alto costo, sino que también puede disolver especies no deseadas (ganga, impurezas), pero si debe ser suficiente para poder extraer el cobre desde el sólido y transferirlo de manera soluble estable a la solución acuosa [19].

- **Tiempo de lixiviación**: Este factor es clave, ya que un tiempo de residencia óptimo del mineral en la pila puede ahorrar una parte importante en los costos. A menor tiempo de lixiviación, menor será el consumo de ácido. Aunque el tiempo deber ser tal que se alcance la recuperación deseada o de diseño [19]. Este tiempo por lo general es de varias semanas, entre 45 y 60 días.

- **Altura de la pila:** A menor altura, menor tiempo de lixiviación; sin embargo, los costos de apilamiento y de irrigación aumentan cuando la pila es de menor altura. Se debe buscar una altura óptima que satisfaga ambos criterios [19]. Normalmente la está entre 6 y 8 [m].

Dentro de los estudios a realizar, estas variables serán prácticamente fijas (pueden presentar mínimas variaciones), y se estudiarán otras variables: reactivos en aglomeración, curado, etc.

## 2.4. Estudios Recientes de Lixiviación de Minerales Sulfurados de Cobre

La recuperación de cobre desde un mineral sulfurado primario por la vía hidrometalúrgica requiere de la disolución de las especies sulfuradas de cobre contenidas en el mineral. Generalmente esta disolución es demasiado lenta como para ser de interés comercial, y allí está uno de los desafíos de los últimos estudios realizados [9].

Lo anterior, sumado a la necesidad de tratar minerales cada vez de menor ley, ha impulsado el desarrollo de procesos alternativos de producción de cobre. Por ejemplo, en el caso de la lixiviación de concentrados, han surgido un amplio rango de procesos químicos y biológicos para la recuperación de cobre y una creciente lista de procesos hidrometalúrgicos, varios de los cuales se han estudiado a escala industrial y están dirigidos al tratamiento de concentrados de sulfuros primarios [9].

A continuación se resumen algunos de los estudios más relevantes que abordan el tema de la lixiviación de minerales sulfurados simples y complejos, en medio cloruro, tal como ocurre en el caso del proceso CuproChlor®.

### *2.4.1. Efecto de iones cloruro en lixiviación de calcopirita ($CuFeS_2$)*

Jeffrey et al. (2000), estudiaron la lixiviación de calcopirita en medio cloruro a presión atmosférica. Se encontró que existía un aumento en la cinética de lixiviación para las soluciones que contenían cloruro de sodio (NaCl), con respecto a las pruebas en ausencia de este ión [20]. Los autores concluyeron que el rol del cloruro es promover la formación de un producto sulfurado poroso, permitiendo que la reacción de disolución se mantenga en el tiempo asegurando una correcta velocidad de extracción de cobre. Adicionalmente, se estableció también que la temperatura y la presión parcial de oxígeno tienen un efecto importante en la velocidad de la reacción [20]. En las Figuras 6 y 7 se puede apreciar el efecto de la concentración de sal y de la temperatura en la lixiviación de la calcopirita.

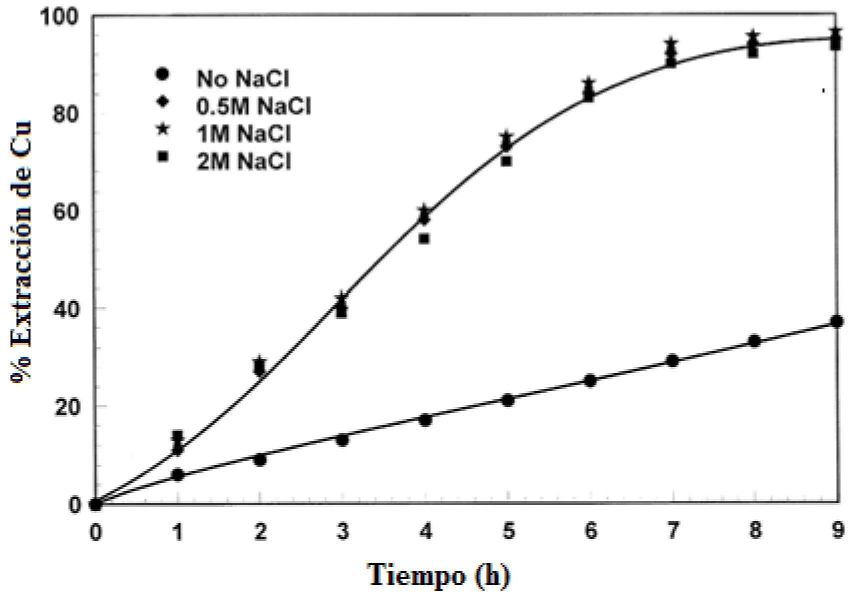



*Figura 6. Efecto concentración de NaCl en lixiviación de calcopirita. Condiciones iniciales: 32 g de cobre, con $d_{50}$= 4µm, 800 ml de $H_2SO_4$ a 0,8M, temperatura= 95°C, presión= 1 atm.*

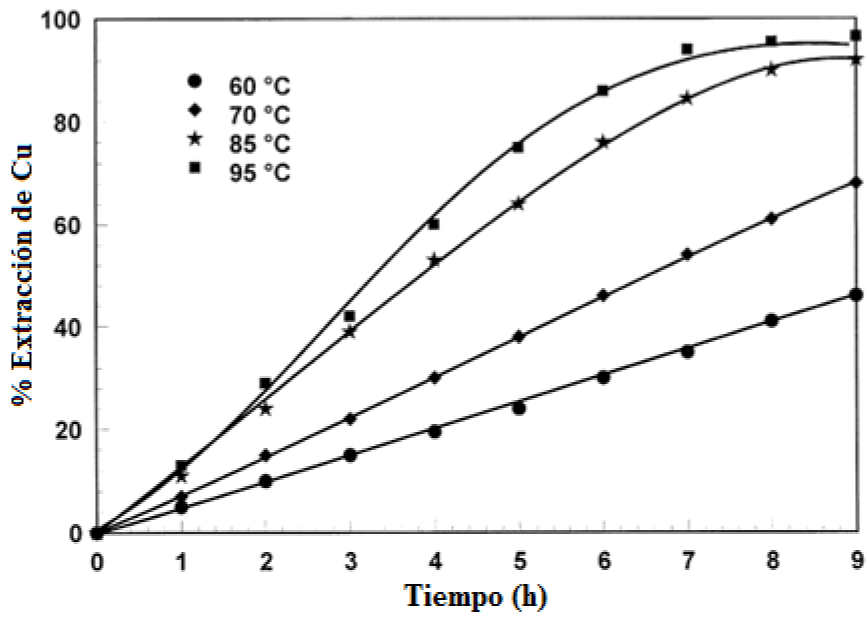



*Figura 7. Efecto temperatura en lixiviación de calcopirita. Condiciones iniciales: 32 g de cobre, con $d_{50}$: 15,1µm, 800 ml de $H_2SO_4$ a 0,8M, concentración de NaCl: 1M, presión= 1 atm.*

Se puede observar que a concentraciones de 0,5; 1 y 2 M de NaCl, la extracción de cobre prácticamente se mantiene invariable, pero mejora considerablemente con respecto al caso sin NaCl, alcanzando porcentajes sobre el 90% entre 8 y 9 h de operación. Cuando la

concentración de sal es nula, las recuperaciones en el mismo tiempo son apenas cercanas al 30%.

Con respecto a la temperatura ocurre algo similar, a mayor temperatura, mayor es la extracción de cobre; también alcanzando valores sobre el 90% para temperaturas entre 85 y 95ºC, con 9 h de operación, mientras que para una temperatura de 60ºC, la extracción de cobre es levemente superior al 40%.

Herreros y Viñals (2007) estudiaron la lixiviación en medio cloro de minerales sulfurados más complejos, como lo son la djurleita ($Cu_{31}S_{16}$) y la digenita ($Cu_9S_5$) [21]. Se concluyó que realizar un pre-tratamiento con ácido sulfúrico y NaCl en la aglomeración, seguido de una lixiviación en un medio con $NaCl–H_2SO_4–O_2$, a temperatura ambiente, aumenta la eficiencia de extracción de cobre [21]. El efecto de la concentración de iones $Cl^-$ se presenta en la Figura 8.

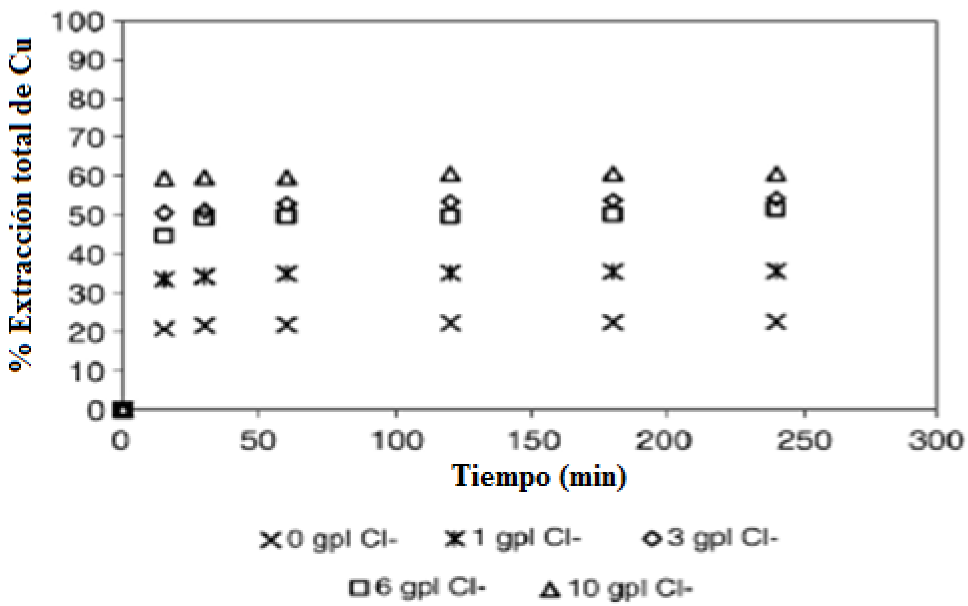



*Figura 8. Efecto de la concentración de $Cl^-$ en lixiviación de sulfuros complejos. Condiciones iniciales: temperatura: 20°C, $d_0$: 1,65 mm, 400 rpm, 8g/L $H_2SO_4$, pH: 1,6, Eh: 300 mV.*

Se puede observar que a mayores concentraciones de iones $Cl^-$, mayor es la extracción de cobre en la lixiviación de minerales sulfurados complejos. Luego de 50 min de reacción, un aumento de 20% a 60% de extracción se observa al pasar de 0 a 10 gpl de ión cloruro.

Senanayake (2009) estudió la lixiviación de covelina y calcosina en medio clorurado. En el trabajo se concluyó que los iones de cloro están involucrados en el control

de la velocidad con la que ocurren las reacciones químicas en la superficie [22]. Los resultados de su estudio se presentan en las Figuras 9 y 10:

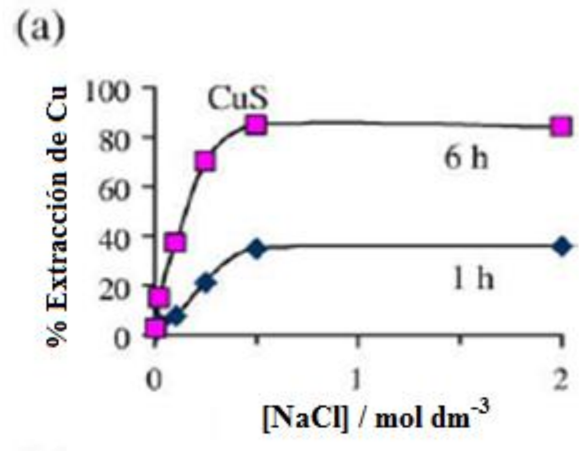



*Figura 9. Extracción de Cobre desde covelina v/s concentración de NaCl. Las curvas representan la extracción después de 1 y de 6 h. Condiciones iniciales: 90°C; 0,5M de $H_2SO_4$, $d_o$: 13µm.*

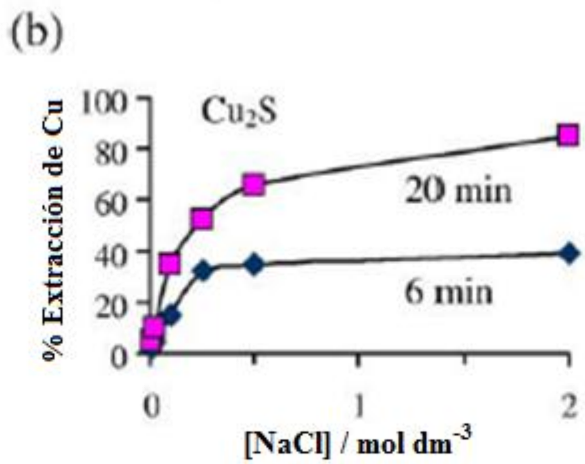



*Figura 10. Extracción de Cobre desde calcosina v/s concentración de NaCl. Las curvas representan la extracción después de 6 y de 20 min. Condiciones iniciales: 85°C; 0,5M de $H_2SO_4$, $d_o$: 35µm.*

Se puede observar como en ambos casos la recuperación de cobre aumenta de manera considerable al tener mayor concentración de NaCl.

De estos tres casos de estudio revisados, se puede concluir que la adición de cloruro, ya sea en forma de NaCl u otras ($CaCl_2$) mejora la recuperación y cinética de extracción de cobre en el proceso de lixiviación. Se resumen los resultados de los casos estudiados en la siguiente tabla:

*Tabla 5. Resumen casos de estudio lixiviación sulfuros de cobre.*

| Mineral | Concentración Cl o NaCl | Tiempo de Lixiviación | Extracciones de Cobre |
|---|---|---|---|
| **Calcopirita** | 0,5M NaCl | 9h | 98% |
| **Covelina** | $2 mol/dm^3$ NaCl | 6h | 80% |
| **Calcosina** | $2 mol/dm^3$ NaCl | 20min | 80% |
| **Djurleita** | 10gpl Cl | 4h | 60% |

Otra característica importante que se desprende de esta revisión bibliográfica es que la presencia de iones cloruro generarían mejoras en el proceso de lixiviación para el caso de diferentes mineralogías como por ejemplo calcopirita, calcosina, covelina y otros más complejos como djurleita y digenita. Por ende se puede suponer que trabajar en este medio sea también útil para minerales de cobre sulfurados de baja ley, lo que será el caso del estudio a realizar.

## 2.5. Modelos Cinéticos de Lixiviación

### *2.5.1. Modelos de partícula*

En la actualidad existen 2 modelos que permiten representar la lixiviación de un mineral, estos son: modelo de conversión progresiva y modelo de núcleo sin reaccionar.

Ambos modelos buscan representar de la mejor manera posible el comportamiento del proceso real mediante una expresión matemática en lo posible simple y fácil de manejar. En lo siguiente se presentan los aspectos fundamentales y básicos de cada uno de ellos y se incluyen las bases del modelo que se desarrollará en este trabajo.

#### *i) Modelo de Conversión Progresiva*

En este modelo se considera que el reactivo penetra y reacciona a través de toda la partícula sólida en todo instante, lo que origina diferentes velocidades de reacción en los distintos lugares de ésta [23]. De esta forma, las especies mineralógicas presentes en el sólido reaccionan continua y progresivamente en toda la partícula como muestra la Figura 11:

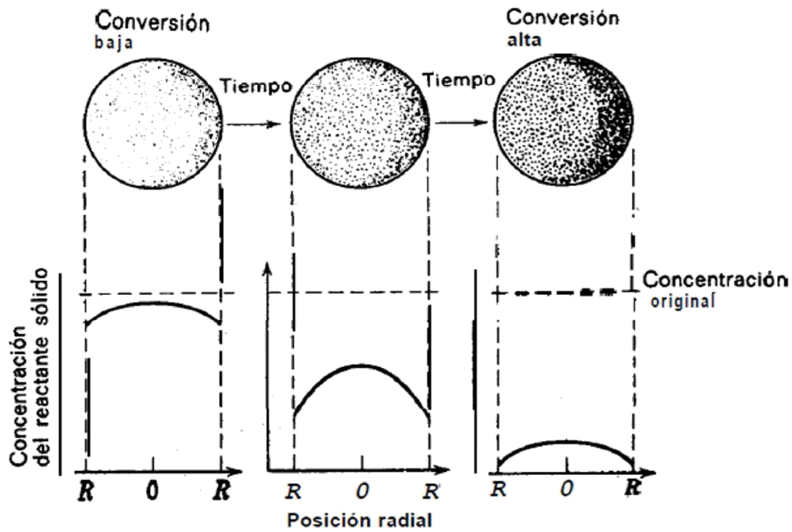



*Figura 11. Modelo conversión progresiva.*

*ii) Modelo Núcleo Sin Reaccionar (NSR)*

En este modelo de autoría asociada a Yagi y Kunii (1955), se considera que la reacción ocurre primero en la superficie externa de la partícula, formándose una zona superficial de reacción, que se mueve hacia el interior del sólido. Una vez que la reacción avanza, existirá en cualquier instante una zona reaccionada porosa de material completamente convertido (que comúnmente se denomina capa de ceniza o capa porosa) y una zona interna de material no reaccionado, que se reduce de tamaño a medida que avanza la reacción [23], esto se puede apreciar en la siguiente figura:

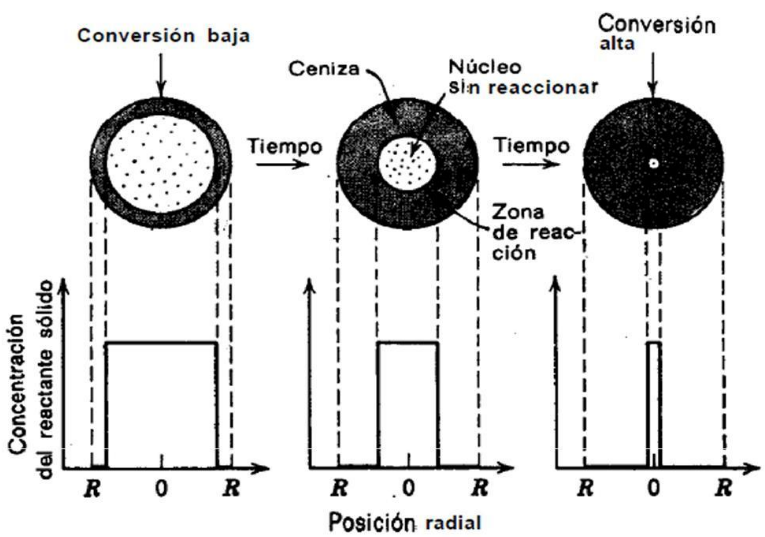



*Figura 12. Modelo núcleo sin reaccionar.*

El modelo fue aplicado con éxito por Wadsworth (1972) a reacciones de lixiviación. Dentro del modelo del núcleo sin reaccionar, existen 3 tipos principales de control, el primero es por difusión en capa de fluido, el segundo por difusión en capa porosa y el restante por reacción química. Existe también un control de tipo mixto [23]. En la Tabla 6 y 7 se presentan las ecuaciones de cada modelo, junto con el significado de parámetros supuestos.

*Tabla 6. Resumen ecuaciones modelo núcleo sin reaccionar [23].*

| | Geometría | Control de la película gaseosa | Control de la difusión en la capa de cenizas |
|---|---|---|---|
| **Partículas de tamaño constante** | Cilíndrica $X_B = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2$ | $\frac{t}{\tau} = X_B$ <br> $\tau = \frac{\rho_a R}{2bk_{Ag}c_{Ag}}$ | $\frac{t}{\tau} = X_A + (1 - X_B)\ln(1 - X_B)$ <br> $\tau = \frac{\rho_B R^2}{4bDc_{Ag}}$ |
| | Esférica $X_B = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3$ | $\frac{t}{\tau} = X_B$ <br> $\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_{Ag}c_{Ag}}$ | $\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B)$ <br> $\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bDc_{Ag}}$ |
| **Partículas de tamaño decreciente** | Esférica<br>Partícula pequeña<br>Velocidad baja<br>(Régimen de Stokes) | $\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$ <br> $\tau = \frac{\rho_B R^2}{2bDc_{Ag}}$ | No hay capa de cenizas |
| | Esférica<br>Partículas grandes<br>Velocidad alta | $\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ <br> $\tau = (cte)\frac{R^{3/2}}{c_{Ag}}$ | No hay capa de cenizas |

*Tabla 7. Resumen ecuaciones modelo núcleo sin reaccionar, control por reacción química [23].*

| | Geometría | Control de la reacción química |
|---|---|---|
| **Partículas de tamaño constante** | Cilíndrica<br>$X_B = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2$ | $\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$<br>$\tau = \frac{\rho_B R}{b k_s c_{Ag}}$ |
| | Esférica<br>$X_B = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3$ | $\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$<br>$\tau = \frac{\rho_B R}{b k_s c_{Ag}}$ |
| **Partículas de tamaño decreciente** | Esférica<br>Partícula pequeña<br>Velocidad baja<br>(Régimen de Stokes) | $\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$<br>$\tau = \frac{\rho_a R}{b k_s c_{Ag}}$ |
| | Esférica<br>Partículas grandes<br>Velocidad alta | $\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$<br>$\tau = \frac{\rho_a R}{b k_s c_{Ag}}$ |

A continuación se presentan las Figuras que representan cada tipo de control:

- **Control por Difusión**

La Figura 13 representa la configuración y el perfil de concentración de reactivo en un cierto momento de la lixiviación de una partícula de radio R.

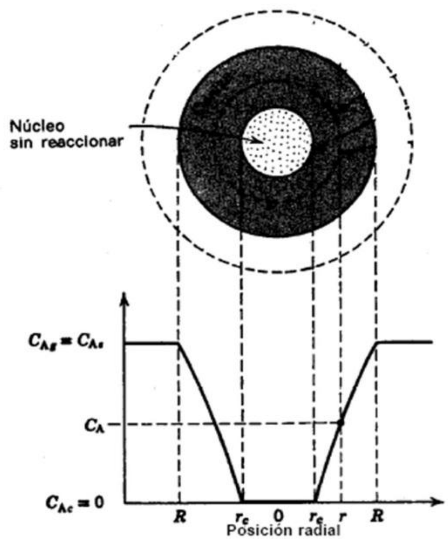



*Figura 13. Modelo núcleo sin reaccionar, control por difusión.*

- **Control por Reacción Química**

En este caso la velocidad de reacción es proporcional al tamaño de la superficie del núcleo no reaccionado. El esquema del control por reacción química es el siguiente:

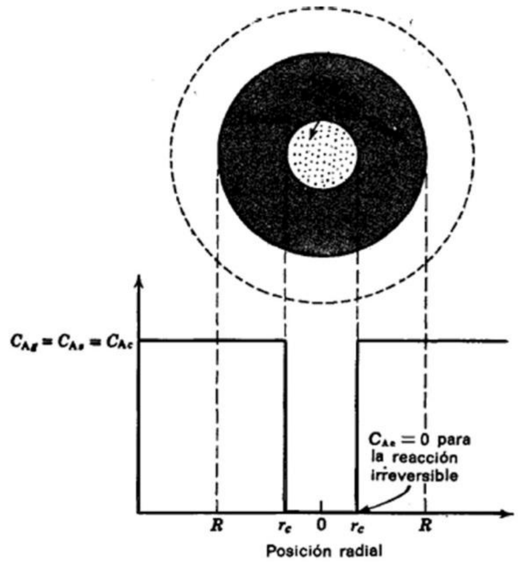



*Figura 14. Modelo núcleo sin reaccionar, control por reacción química.*

- **Control Mixto**

En el caso de que ninguna de las dos etapas anteriores controle por si sola las cinéticas de lixiviación, se pueden sumar las resistencias debido a que actúan en serie [23] y son lineales con respecto a la concentración, de manera que:

$$\tau = \tau_D + \tau_R$$

*Ecuación 1. Suma resistencias control por difusión y por reacción química.*

Por ende la ecuación que representa el control mixto queda de la siguiente manera:

$$t = \tau_R * \left[1 - (1 - X_A)^{\frac{1}{3}}\right] + \tau_D * [1 - 3 * (1 - X_A)^{2/3} + 2 * (1 - X_A)]$$

*Ecuación 2. Modelo núcleo sin reaccionar, control mixto.*

### 2.5.2. *Fundamentos del modelo de lixiviación a desarrollar en este trabajo de título*

Uno de los objetivos es evaluar componentes de lixiviación, es decir, poder desacoplar las distintas partes de la curva cinética de lixiviación y así determinar las fracciones que se lixivian rápido, a velocidad intermedia, y a velocidad lenta. Esto corresponde a un modelo gráfico que tiene como finalidad relacionar estas componentes cinéticas de lixiviación con la mineralogía original.

Las bases para este modelo se encuentran en el modelo de Imaizumi & Inoue (1963) sobre componentes de flotación. Brevemente, lo que postulan los autores es que el proceso de flotación está representado por una cinética de primer orden, con Ecuación 3.

$$R = R_{\infty}(1 - e^{-kt})$$

*Ecuación 3. Recuperación en Flotación.*

Despejando y aplicando ln quedaría:

$$-kt = ln\left(1 - \frac{R}{R_{\infty}}\right)$$

Luego al graficar $1 - \frac{R}{R_{\infty}}$ en función del tiempo, se tiene una curva con pendiente negativa, la cual sería una recta si se tuviese un componente cinético de flotación. Sin embargo, esta curva por lo general es distinta de una recta, lo que señala que se tiene más de un componente de flotación. Es así que Imaizumi & Inoue determinaron distintos componentes de flotación (flotabilidad), distinguiendo componentes (minerales) que flotan rápido, lento, a velocidad intermedia y otros que no flotan.

Aplicando esto a lixiviación, se tiene que la cinética de lixiviación, por ejemplo, al tener control por reacción química, está representada por la Ecuación 4.

$$kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$$

*Ecuación 4. Cinética de lixiviación con control por reacción química.*

Lo que es igual a decir que la cinética depende de alfa, que es la extracción de cobre.

$$kt = F(\alpha)$$

Si se sigue el mismo procedimiento de graficar F(α) en función del tiempo, si se tuviese una recta, se tendría un solo componente de lixiviación, es decir se lixivia todo a una velocidad similar, lo que estaría relacionado a una sola especie mineral. Luego, al tener más de una especie mineral en el sistema de lixiviación estudiado, se tendrá más de un componente de lixiviación, por lo que se relacionarán estas componentes con la mineralogía original.

Los supuestos de este modelo gráfico son los siguientes:

- No existe influencia de la velocidad de extracción de un mineral sobre otro.
- La lixiviación tiene control fijo dado por la forma dinámica de las reacciones.
- No hay interacción de las componentes dentro de la columna.
- Se asume un mojado homogéneo de los minerales dentro de cada una de las columnas. En otras palabras, no existe diferencia de humedad.
- El tiempo de residencia no se considera para este estudio.

## 2.6. Especiación de soluciones acuosas

Se realizarán simulaciones de las especies complejas que pueden formarse en el sistema que se estudia en este trabajo de título, analizando las concentraciones de cada especie al variar el pH del medio. En especial interesan los complejos Cu-Cl y Fe-Cl que puedan formarse.

La concentración de las especies afectará la fuerza iónica del sistema, la cual se define como en la Ecuación 5.

$$I = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} c_i * {z_i}^2$$

*Ecuación 5. Fuerza iónica [24].*

dónde,
$c_i$: Concentración del ión i.
$z_i$: Carga del ión i.

Entonces se deben realizar ciertas correcciones en las simulaciones considerando la fuerza iónica que se tiene en el sistema. Estas correcciones pueden definirse según 3 ecuaciones.

- Ecuación de Debye-Hückel

Esta ecuación fue patentada por Peter Debye y Erich Hückel (1923), quienes desarrollaron una teoría para calcular coeficientes de actividad de soluciones electrolíticas. En muchos cálculos químicos se necesita la actividad en vez de las concentraciones de los compuestos, porque las soluciones que contienen solutos iónicos no se comportan idealmente incluso a concentraciones muy bajas. La actividad se relaciona con la concentración, por medio de un factor conocido como coeficiente de

actividad, $\gamma$, que toma en cuenta la energía de interacción de los iones presentes en la solución [24].

La Ecuación 6 permite calcular este coeficiente de actividad conociendo la fuerza iónica.

$$\ln(\gamma_i) = -A{z_i}^2\sqrt{I}$$

*Ecuación 6. Ecuación de Debye-Hückel para calcular coeficiente de actividad [24].*

dónde,

$z_i$: Carga del ión i.

I: Fuerza iónica [M]

A: Constante dependiente de la temperatura

- Ecuación de Davies

Esta ecuación es una extensión empírica de la ecuación de Debye–Hückel. Se utiliza para calcular coeficientes de actividad de soluciones electrolíticas con concentraciones mayores, es decir, mayor fuerza iónica en el sistema [25].

La Ecuación 7 entrega la media del coeficiente de actividad molal, $\gamma_{\pm}$, de un electrolito que se disocia en iones que tienen carga $z_1$ y $z_2$, en función de la fuerza iónica, I.

$$-\log(\gamma_{\pm}) = 0{,}5 z_1 z_2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}15I\right)$$

*Ecuación 7. Ecuación de Davies para calcular coeficiente de actividad [25].*

El segundo término, $0{,}15I$, tiende a cero cuando la fuerza iónica tiende a cero, por lo que la ecuación se reduce a la ecuación de Debye-Hückel para baja concentración. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración, el término entre paréntesis de la Ecuación 7 se vuelve cada vez más importante, por lo que la ecuación de Davies se puede utilizar para soluciones más concentradas, que no permiten el uso de la ecuación de Debye-Hückel.

- Ecuación de Güntelberg

Otra extensión de la ecuación de Debye–Hückel es la de Güntelberg, la cual se utiliza para concentraciones mayores que las de Debye–Hückel, pero menores que en el caso de la ecuación de Davies. La Ecuación 8 representa lo descrito.

$$\log(\gamma_{\pm}) = -0{,}51z^2\left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}\right)$$

*Ecuación 8. Ecuación de Güntelberg para calcular coeficiente de actividad [25].*

El modelo a utilizar para las correcciones será el de Davies, ya que es el que posee una mayor fuerza iónica límite (I<0,5M). En el software a utilizar para realizar las simulaciones, ChemEQL, las ecuaciones de Debye-Hückel y Güntelberg, permiten realizar correcciones hasta fuerzas iónicas de 0,005M y 0,1M, respectivamente.

## 2.7. Protocolo de Lixiviación CuproChlor®

El protocolo CuproChlor® es un proceso de lixiviación de sulfuros de cobre, originalmente propuesto para ser aplicado a sulfuros secundarios, que ocurre en un medio clorurado generado por la adición de cloruro de calcio y que está implementado en pilas de lixiviación. El proceso está constituido por las siguientes etapas: i) aglomeración, ii) reposo o curado, iii) lixiviación con solución de recirculación y iv) lavado con solución de refino [7].

Este proceso fue patentado a comienzos del año 2004, por los autores Freddy Aroca Alfaro, Jaime Rauld Faine, Raul Montealegre Jullian y Abraham Backit Gutierrez, la patente tiene número US 7,491,372 B2 y tiene por título "Procedimiento para lixiviar concentrados de cobre, bajo presión y a temperatura ambiente, formando un gel reactivo en medio sulfato-cloruro [7].

El resumen de la patente indica que el objetivo de la invención es proveer un método para obtener soluciones de cobre provenientes de concentrados de cualquier tipo de sulfuro de cobre, incluida la calcopirita, que luego puedan ser derivadas a los procesos de extracción por solvente y electro-obtención, para generar cátodos de cobre de alta calidad. Otro de los objetivos es alcanzar un 96% de recuperación de cobre por medio de esta lixiviación, o al menos, que sea comparable con la recuperación de una fundición de cobre. Se busca que la inversión en equipos sea baja, de manera de contrarrestar el alto tiempo requerido para lixiviar. También se tiene como objetivo que este proceso sea aplicable para un amplio rango de granulometrías y mineralogías. Además se desea recuperar los metales preciosos, como la plata y el oro, en caso de que existan. El hierro se busca obtener principalmente de los minerales de cobre, y en bajo porcentaje desde la ganga, para que queden en el ripio final especies de hierro insolubles.

Sobre la invención, se tiene que una primera etapa consiste en mezclar el concentrado de cobre con una serie de agentes, añadiendo una baja proporción de agua, resultando en una pasta con características de un gel reactivo. Luego la segunda etapa consiste en llevar el material formado a piscinas o estanques, y se deja en reposo por un tiempo determinado, en el cual se espera que ocurran ciertas reacciones deseadas. Una vez concluido este tiempo, se tendrá una masa compacta la cual será irrigada con una solución ácida, esto con objetivo de disolver el cobre soluble. Luego la solución de salida es llevada a posteriores etapas de hidrometalurgia. El sólido que permanece en las piscinas es principalmente sulfuro de las reacciones de lixiviación de los sulfuros de cobre, precipitados de hierro, ganga no reactiva y metales preciosos en caso de que se tengan originalmente [7].

En la Figura 15 se muestra un diagrama esquemático del proceso en el cual se indican las principales operaciones, y, en particular, en el cuadro segmentado se muestran las etapas de aglomeración y curado que concentran el mayor aporte inventivo de esta tecnología.

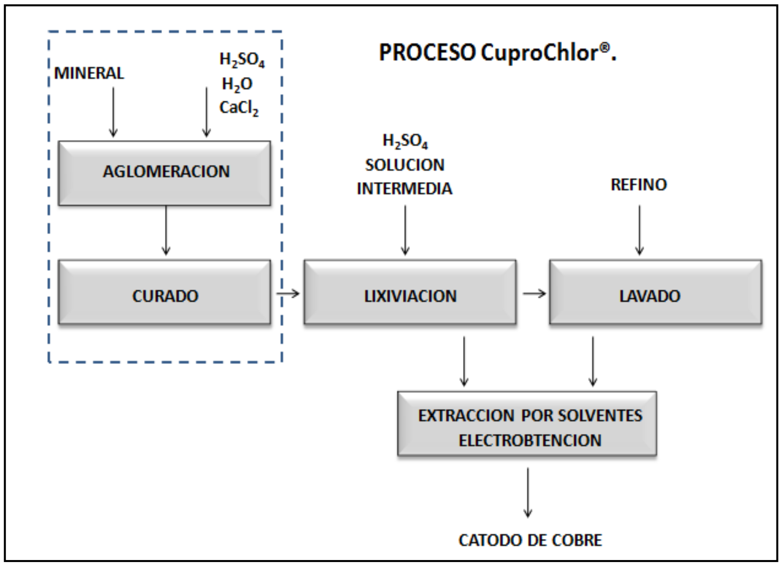



*Figura 15. Diagrama de bloques del proceso CuproChlor®.*

### *2.7.1. Operaciones proceso CuproChlor®*

Como se mencionó anteriormente, CuproChlor® es un proceso de lixiviación en pilas de sulfuros de cobre en un medio cloruro, el cual está constituido por las siguientes etapas: aglomeración, curado, lixiviación con solución de recirculación y una etapa de lavado con solución de refino.

A continuación de estas etapas, se prosigue con las etapas de concentración y purificación de las soluciones de lixiviación tales como extracción por solventes (SX) y electro-obtención. La Figura 16 muestra el diagrama de flujo del proceso CuproChlor®:

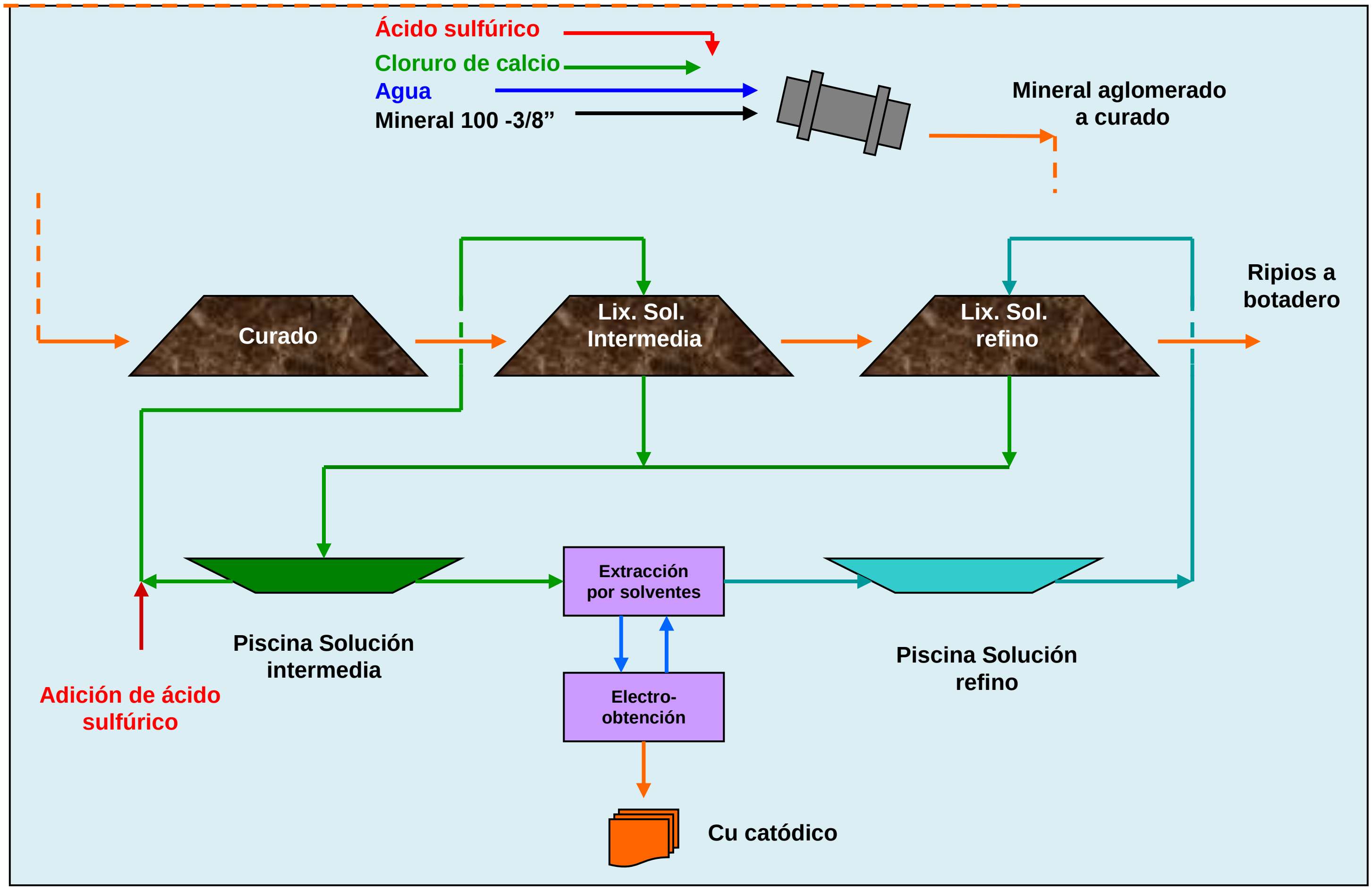



*Figura 16. Diagrama de flujos protocolo de lixiviación CuproChlor® [26].*

En la etapa de aglomeración se adiciona cloruro de calcio (o una solución rica en calcio y cloruro), ácido sulfúrico y agua. La adición de cloruro de calcio junto con el ácido sulfúrico tiene la finalidad de producir sulfato de calcio ($CaSO_4$) in situ, según la reacción:

$$CaCl_2(l) + H_2SO_4(ac) \rightarrow CaSO_4(s) + H_2O(l) + H^+(ac) + Cl^-(ac)$$

*Ecuación 9. Aglomeración con cloruro de calcio y ácido sulfúrico.*

El sulfato de calcio sirve como aglomerante permitiendo que las partículas más finas puedan adherirse a las partículas gruesas, y por otro lado, impermeabilizando las columnas. Su adición produce dos beneficios muy importantes. En primer lugar provee de mayor estabilidad al mineral aglomerado, y por ende al lecho de partículas. En segundo lugar, mejora las propiedades hidrodinámicas, tales como porosidad, permeabilidad gaseosa, permeabilidad líquida, y conductividad hidráulica, las cuales están íntimamente relacionadas con el equilibrio y la cinética de transferencia de oxígeno desde la fase gaseosa a la fase líquida.

A continuación se explica la fenomenología del proceso CuproChlor® en cada una de sus etapas.

- **Aglomeración y Curado**

Para explicar de manera efectiva como el proceso CuproChlor® mejora las propiedades del lecho de mineral en la lixiviación en pilas, se muestra en la Tabla 8 una experiencia desarrollada por la Sociedad Minera Pudahuel (SMP), en la cual se comparan las propiedades hidrodinámicas de mineral aglomerado en términos de porosidad del lecho y su permeabilidad tanto líquida como gaseosa.

Para esta experiencia se utilizó un mineral chancado con un contenido de finos del orden de 8% -100# Ty. El mineral se aglomeró con una dosificación de 30 kg de ácido por tonelada de mineral y 90 kg de agua por tonelada de mineral. Para determinar el efecto de la adición de calcio al sistema, se agregaron dosis de cloruro de calcio en un rango de 2 a 10 kg de cloruro de calcio por tonelada de mineral, para así, poderlo comparar con un mineral aglomerado sin la adición de cloruro de calcio. Las permeabilidades están medidas en Darcy que equivale a $10^{-8}[cm^2]$. La porosidad gaseosa corresponde a la columna drenada, no durante el riego.

*Tabla 8. Efecto de la adición de cloruro de calcio sobre las propiedades hidrodinámicas del aglomerado [26].*

| **Dosis $CaCl_2$ [kg/t]** | **0** | **2** | **6** | **10** |
|---|---|---|---|---|
| **Permeabilidad líquida [Darcy]** | 500 | 450 | 610 | **730** |
| **Permeabilidad gaseosa [Darcy]** | 1000 | 1100 | 1400 | **1700** |
| **Porosidad gaseosa [%]** | **23.3** | **25** | **26** | **28** |

La variación de ambas permeabilidades sigue un comportamiento lineal. Claramente la adición de cloruro de calcio produce un mejoramiento relativo en las propiedades hidrodinámicas del lecho en estudio. El efecto es menos sensible para el caso de la porosidad gaseosa, sin embargo, el aumento alcanzado permite estar dentro de los valores de porosidad adecuados para este tipo de apilamientos.

Sin embargo se debe aclarar que los cambios en la permeabilidad tanto líquida como gaseosa son mínimos, por lo que no tiene una gran repercusión dentro del proceso y lo más probable es que el leve aumento se deba a la canalización que existe dentro de la pila.

Durante la etapa de curado, el mineral experimenta un tratamiento intenso con ácido sulfúrico, agua y cloruro proveniente del cloruro de calcio. En esta operación, y bajo las

condiciones en las que esta se realiza, se solubiliza una fracción importante de cobre y otras especies de acuerdo a los mecanismos de reacción que sustentan el proceso CuproChlor®.

El mecanismo de disolución de minerales sulfurados del proceso CuproChlor® está sustentado en la fenomenología de lixiviación de sulfuros en medio cloruro. El ión férrico presente en el empape del aglomerado, proveniente de la reacción del mineral y ácido sulfúrico, actúa lixiviando a los minerales sulfurados de cobre, por ejemplo la calcosina y covelina.

$$Cu_2S + 2Fe^{+3} \rightarrow Cu^{+2} + CuS + 2Fe^{+2}$$

*Ecuación 10. Lixiviación de calcosina con férrico.*

$$CuS + 2Fe^{+3} \rightarrow Cu^{+2} + S^0 + 2Fe^{+2}$$

*Ecuación 11. Lixiviación de covelina con férrico.*

En presencia de cloruro, el ión cúprico es capaz de oxidar parcialmente al ión ferroso, de acuerdo a la Ecuación 18, que se presentará posteriormente.

Esta relación corresponde a un equilibrio termodinámico, es decir, la velocidad neta de reacción se hace cero para un conjunto de valores de la actividad de los cuatro iones, y está determinado por el valor de la constante de equilibrio, la cual a su vez depende de la concentración de cloruro debido a la formación de cloro-complejos. En general, mientras más alta es la concentración de cloruro, en principio, más alta es la constante de equilibrio debido a la corrección por coeficientes de actividad.

Esta reacción se desplazará hacia la derecha si, por efecto del proceso, disminuyen las concentraciones de iones cuproso y férrico. Por una parte, el ión férrico volverá a oxidar más sulfuros según las Ecuaciones 10 y 11 y por otra parte, el ión cuproso se oxida fácilmente, gracias al oxígeno del aire, según la Ecuación 19 (presentada más adelante). La reacción presentada en la Ecuación 19 es rápida en ausencia de cloruro, ya que el cloro hará que las especies de cobre sean más estables, por ende menos propensas a reaccionar.

El ión cúprico generado en esta reacción junto al ión ferroso, formado en las reacciones de oxidación de los sulfuros, vuelven a reaccionar de acuerdo con la Ecuación 18, generando nuevamente los iones férrico y cuproso y repitiéndose nuevamente el mismo ciclo. Así, este conjunto de reacciones conforman un sistema de oxidación autogenerado y sostenido en el tiempo.

La reacción de oxidación del $Cu^+$ es extremadamente espontánea, consumiendo el ácido remanente que quede en el aglomerado. En consecuencia, el pH de la solución de empape aumenta a valores que permiten la ocurrencia de reacciones de hidrólisis.

En particular, se ha encontrado que, en estas soluciones, el cobre precipita en un tipo de oxicloruro, $CuCl_2(OH)_2$ mezclado con el ión férrico en la forma de un hidroxisulfato, $Fe(SO_4)(OH)$ [26].

Otro propósito adicional de la etapa de curado, es el evitar la formación de un gel de sílice, el cual se forma por la polimerización de la sílice presente en la ganga y que genera diversos problemas operacionales en las pilas de lixiviación. El mecanismo que permite evitar este problema consiste en la formación de enlaces específicos entre los átomos de silicio y oxígeno produciendo la cementación del material rico en sílice. También, en la etapa de curado, se puede romper, y modificar la superficie de las especies más refractarias del mineral, y, por lo tanto, se mejora la recuperación en la etapa siguiente de lixiviación. Durante esta etapa de curado, el mineral se deja reposar por varios días para luego iniciar la etapa de lavado y lixiviación.

El tiempo del proceso aglomeración-curado del mineral es una variable relevante en el proceso CuproChlor®, ya que dependiendo de su duración, es posible obtener una mayor solubilización tanto de cobre soluble como de cobre insoluble.

- **Lixiviación y lavado**

Una vez que el mineral ha sido aglomerado en presencia de cloruro de calcio y se ha disuelto una parte del cobre soluble e insoluble en el curado, la extracción de cobre continúa en la pila de lixiviación, donde ocurren las mismas reacciones ya descritas.

La única condición necesaria para que las reacciones anteriores continúen es que exista en las soluciones de lixiviación los iones cuproso, cúprico, ferroso y férrico. Esto se logra teniendo soluciones con altos contenidos de fierro, cobre y especialmente cloruro.

A diferencia de la etapa de curado, en la etapa de riego, el oxígeno que produce la oxidación del ión cuproso está presente principalmente en la parte superior de la pila. Esto trae como consecuencia que existan dos zonas en la pila de lixiviación, una zona rica en oxígeno en la parte superior de la pila, denominada aeróbica, en donde existe una continua generación de ión férrico debido a la oxidación de ión cuproso, el cual a su vez oxida en ión ferroso y por otra parte, una zona deficitaria de oxígeno en la parte inferior de la pila, denominada anaeróbica, en la cual sólo se regenera el ión férrico debido al ión cúprico proveniente de la lixiviación de los minerales cobre [26].

Como se explicó anteriormente, el adicionar $CaCl_2$ en la aglomeración trae como consecuencia un beneficio en las propiedades hidrodinámicas del lecho, lo que mejoraría la

transferencia de oxígeno durante la etapa de riego. Esto ha sido corroborado por experiencias en dónde a una pila semi-industrial (1.000 t) se le ha cubierto con carpeta los taludes, forzando así que la transferencia de oxígeno al seno de la pila sea sólo por la parte superior. Los resultados obtenidos en dichas pruebas muestran que la generación del ión férrico es más que suficiente para asegurar recuperaciones por sobre el 90% de cobre insoluble.

El ácido en las soluciones, proveniente del refino y/o el ácido fresco adicionado en la solución de riego, permiten que las reacciones de oxidación continúen junto con la disolución de posibles precipitados de cobre.

Para evitar que el cobre recirculado de la solución de riego se pierda en los empapes de ripios de descarte, durante los últimos días del proceso, el mineral se riega con una solución de lavado o refino que es rica en ácido y pobre en cobre soluble.

Finalmente en la Tabla 9 se presentan las condiciones típicas a las cuales opera la Minera Michilla S.A. para realizar el proceso CuproChlor® [7].

*Tabla 9. Condiciones de operación estándar de CuproChlor® en Minera Michilla S.A.*

| Variable | Valor [Unidad] |
|---|---|
| **Ácido en curado** | 30 [kg/ton] |
| **Cloruro de calcio** | 12 [kg/ton] |
| **Concentración de Cloro en lixiviación** | 90 [g/L] |
| **Concentración de Cobre en lixiviación** | 5 [g/L] |
| **Tiempo de lixiviación** | 110 [días] |
| **Altura de pila** | 2,5 [m] |
| **Tasa de Riego** | 0,32 [L/min/$m^2$] |
| **Recuperación total de Cobre** | 90 [%] |

Dado que tanto la aglomeración como el curado tienen un efecto significativo en la eficiencia de las etapas de lixiviación y lavado, se ha considerado importante detallar los conceptos fundamentales que sustentan los procesos de lixiviación de minerales sulfurados, ya sea utilizando como medio lixiviante un medio sulfato o un medio cloruro.

Comparando las extracciones de cobre de otros métodos de lixiviación, como biolixiviación o lixiviación ácida férrica, con el protocolo de lixiviación CuproChlor®, se aprecia que este último tiene expectativas más altas de extracciones de cobre, las que van a

depender de las condiciones del sistema. En las Figuras 17, 18, 19 y 20, se aprecian las extracciones de cobre de distintos métodos de lixiviación.

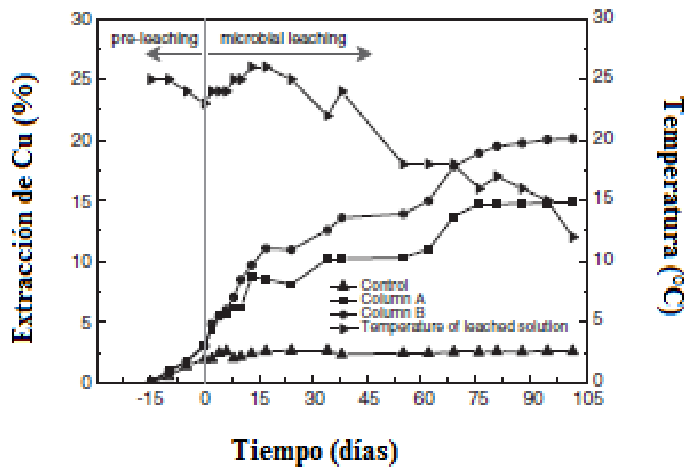



*Figura 17. Extracción de cobre de biolixiviación de calcopirita con 1,6% de Cu (masa) en función de la temperatura. Las distintas columnas tienen operan con distintas bacterias en volumen cercano al 10% [27].*

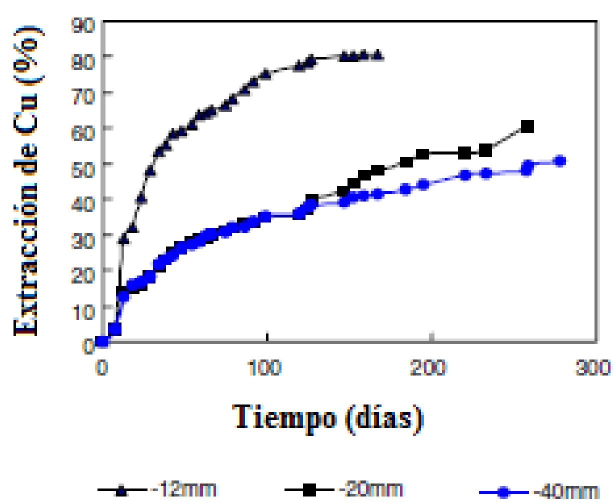



*Figura 18. Extracción de cobre de biolixiviación de sulfuros secundarios de cobre con 0,63% de Cu (masa) para distintos tamaños de partícula [28].*

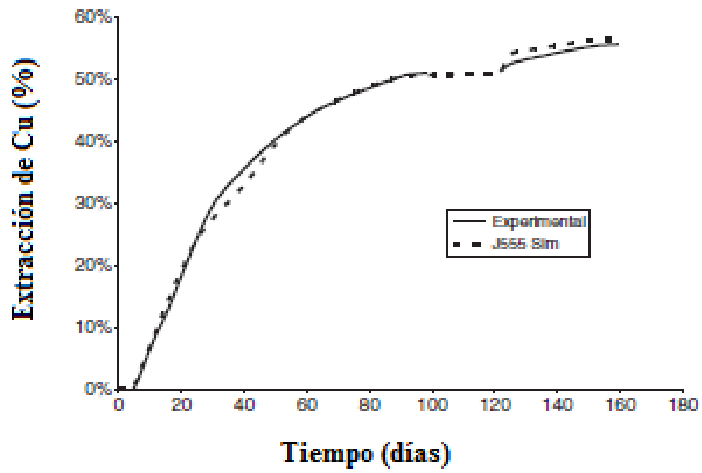



*Figura 19. Extracción de cobre de lixiviación ácida férrica en columna, calcosina con 0,8% de Cu (masa) [29].*

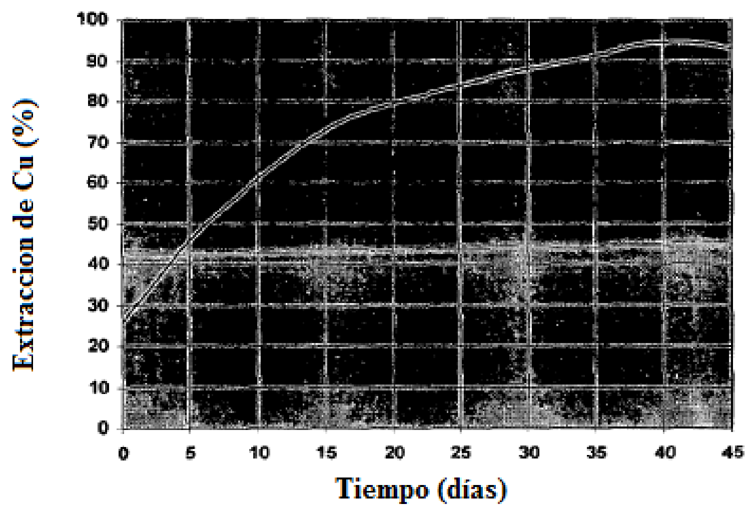



*Figura 20. Extracción de cobre de protocolo CuproChlor® bajo condiciones estándar [7].*

De las figuras se observa que las extracciones de cobre del protocolo CuproChlor® son considerablemente mayores en un tiempo menor de lixiviación, lo que habla de una mayor eficiencia del proceso en comparación con otras metodologías de lixiviación.

### *2.7.2. Antecedentes del proceso CuproChlor® con respecto a lixiviación de sulfuros secundarios y primarios*

Los minerales sulfurados necesitan un agente que provoque una desestabilización de elementos ubicados predominantemente en la superficie de las partículas. En el caso de la lixiviación de un sulfuro de cobre como la calcosina, debido a que el estado de oxidación de cobre es 1, en presencia de un agente oxidante, el mecanismo de disolución involucra una primera etapa electródica muy rápida de oxidación en donde se solubiliza el cobre, se liberan 2 electrones y se genera un producto sólido de estequiometría similar a la covelita, CuS, de acuerdo a la siguiente semi-reacción de oxidación:

$$Cu_2S \longrightarrow Cu^{+2} + CuS + 2e^- \qquad \textbf{E= 0,2 V}$$

*Ecuación 12. Oxidación de calcosina [30].*

Similarmente, para la primera etapa de la lixiviación de la bornita, se solubiliza el cobre, se liberan 4 electrones y se generan CuS y $CuFeS_2$ de acuerdo a la siguiente semi-reacción:

$$Cu_5FeS_4 \longrightarrow 2\ Cu^{+2} + 2\ CuS + CuFeS_2 + 4e^- \qquad \textbf{E= 0,25 V}$$

*Ecuación 13. Oxidación de bornita [30].*

Por otra parte, en el mecanismo de lixiviación de la covelina, CuS, contenida en el mineral u obtenida como producto de la reacción de la calcosina, se produce la oxidación electroquímica del ión $S^{-2}$ en azufre elemental o, sí la oxidación es muy enérgica, el ión $S^{-2}$ se oxida a ión sulfato $SO_4^{-2}$ de acuerdo a las siguientes semi-reacciones:

$$CuS \longrightarrow Cu^{+2} + S^0 + 2e^- \qquad \textbf{E= 0,3 V}$$

$$CuS + 4H_2O \longrightarrow Cu^{+2} + SO_4^= + 8H^+ + 8e^-$$

*Ecuación 14. Oxidación de covelina [31].*

Por otra parte, en el proceso de lixiviación bacteriana de minerales sulfurados de cobre, el agente oxidante es el ión férrico, el que capta los electrones generados por las semi-reacciones de oxidación y se reduce a ión ferroso de acuerdo con la siguiente semi-reacción:

$$2Fe^{+3} \quad + \quad 2e^{-} \longrightarrow 2Fe^{+2}$$

**E= 0,77 V**

*Ecuación 15. Reducción férrico [32].*

Si se considera un sistema cerrado, como es el caso del circuito de las soluciones de lixiviación de una planta industrial, el ión férrico tenderá a desaparecer como aceptor de electrones a medida que se consume por reacción con los sulfuros. Sin embargo, el ión férrico en solución se regenera a través de la siguiente reacción, donde el oxígeno en solución actúa como aceptor final de electrones de acuerdo a la Ecuación 17.

$$4Fe^{+2} \quad + \quad O_2 \quad + \quad 4H^{+} \longrightarrow 4Fe^{+3} \quad + \quad 2H_2O$$

*Ecuación 16. Regeneración férrico con oxígeno.*

$$O_2 \quad + \quad 4H^{+} \quad + \quad 4e^{-} \longrightarrow 2H_2O$$

*Ecuación 17. Reducción oxígeno.*

La cinética de la semi-reacción de la Ecuación 16 es lenta, debido a la baja solubilidad de $O_2$ en solución y a la irreversibilidad electroquímica, ampliamente reconocida, de esta semi-reacción (Vetter, 1967) [33]. Sin embargo, en presencia de bacterias su velocidad aumenta en 5 órdenes de magnitud.

En resumen, el mecanismo químico fundamental de la lixiviación en pilas de minerales sulfurados puede sintetizarse de la siguiente manera. El oxígeno en fase líquida, a alrededor de 7 ppm de concentración, oxida el ión ferroso a ión férrico, este oxida al cobre metálico (presente en la calcosina y la bornita) o al azufre (presente en la covelina primaria o residual) reduciéndose a ión ferroso. El ión ferroso formado se vuelve a oxidar en presencia de oxígeno y bacterias, y así continúa el ciclo hasta que la operación haya concluido.

### *2.7.3. Fenomenología de la lixiviación de sulfuros en medio cloruro y tecnología CuproChlor®*

Existe evidencia que para pequeñas concentraciones de cloruro en solución, la actividad bacteriana se reduce drásticamente; así, a una concentración del orden de los 21 g/l de cloruro (concentración cercana a la del agua de mar), la actividad bacteriana se inhibe completamente (Vorreiter, 1982) [34]. En consecuencia, el proceso CuproChlor® descarta la participación de bacterias en la extracción de cobre.

En la lixiviación en medio cloruro la hipótesis formulada más aceptada de la regeneración del ión férrico se fundamenta en la existencia de la reacción Cu(II)/Cu(I). Debido a los altos niveles de ión cloruro el ión cuproso es termodinámicamente estable [26]. Esto se debe a que a medida que se incrementa la concentración de cloruros en solución, empiezan a existir distintos complejos del tipo cloro-cuprosos y cloro-cúpricos, siendo los principales $CuCl_2^-$, $CuCl_3^{-2}$ y $CuCl_4^{-3}$.

Los mecanismos de regeneración del ión férrico en las soluciones cloruro – sulfato indican que el ión cúprico reacciona con el ión ferroso estableciéndose un equilibrio del tipo óxido-reducción con el ión cuproso y el ión férrico, según se muestra en la Ecuación 18.

$$Cu^{+2} + Fe^{+2} \leftrightarrow Cu^{+} + Fe^{+3}$$

*Ecuación 18. Reacción ión cúprico con ión ferroso.*

Esto significa que existiendo iones cúprico y ferroso estables en solución, termodinámicamente se garantiza la generación de iones cuproso y férrico. Lo anterior ha sido propuesto a pesar de que la reacción no es espontánea (ver Sección 4.7.2) [35]. Por otra parte, de manera simultánea se produce la oxidación del ión cuproso a ión cúprico en presencia de oxígeno en solución según la reacción:

$$2Cu^{+} + \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^{+} \leftrightarrow 2Cu^{+2} + H_2O$$

*Ecuación 19. Oxidación ión cuproso a cúprico, en presencia de oxígeno.*

Considerando que termodinámicamente se establece un equilibrio, en el caso de presentar pocas especies mineralógicas reductoras en el sistema, el Principio de Le Chatelier indica que la tendencia será generar ión férrico de modo de sostener el equilibrio y así mantener un potencial de lixiviación adecuado para que continuar produciendo las reacciones de lixiviación.

Por otro lado, las reacciones de lixiviación de sulfuros de cobre también generan azufre elemental. En condiciones normales (medio sulfato) esta capa tiene una estructura amorfa lo que disminuye el coeficiente de difusión efectivo del agente lixiviante en las superficies internas de la partícula y por ende su movimiento hacia el frente de reacción. Esta situación se ve superada en la lixiviación en medio cloruro, en donde la capa de azufre tiene una estructura cristalina lo que la hace más porosa al ión férrico facilitando su difusión al frente de reacción [26]. Como consecuencia de lo anterior, la cinética global de lixiviación se ve aumentada debido a la disminución de la resistencia difusional.

A continuación se presentan valores de velocidad de oxidación de soluciones de lixiviación para distintos sistemas. Se aprecia que en los sistemas cloruros, en dónde existe

el par Cu(I)/Cu(II), la velocidad de oxidación es mucho mayor que en un medio sulfato. La Tabla 10 muestra la cinética de oxidación del oxígeno en solución en diferentes medios de lixiviación.

*Tabla 10. Cinética de oxidación del oxígeno en diferentes medios de lixiviación. Cada una de las velocidades es calculada en idénticas condiciones (mineral, temperatura, presión, etc.[26]*

| Sistema | Velocidad [g/L/h] | Razón Cu(II)/Cu(I) |
| --- | --- | --- |
| **Oxidación de $Fe^{+2}$ en medio sulfato** | 0.00816 | 1.0 |
| **Oxidación de $Fe^{+2}$ en medio sulfato catalizado por $Cu^{+2}$** | 0.02640 | 3.2 |
| **Oxidación de $Fe^{+2}$ en medio cloruro** | 0.00576 | 0.7 |
| **Oxidación de $Fe^{+2}$ en medio cloruro catalizado por $Cu^{+2}$** | 0.71996 | 88.2 |
| **Oxidación de $Cu^{+}$ en medio cloruro** | 2.63984 | 323.5 |

El impacto del sistema de oxidación en presencia de ión cuproso por sobre la cinética es significativo y, como consecuencia, los ciclos de lixiviación se ven gratamente disminuidos, teniendo un impacto económico notable, lo cual constituye una ventaja competitiva relevante. En resumen, la lixiviación en medio cloruro presenta las siguientes ventajas:

1. Lixiviación netamente química, no intervienen agentes vivos.
2. Formación de un azufre cristalino poroso que facilita la difusión de los iones en solución.
3. Aumenta la velocidad global de reacción debido a la acción del ión cuproso.
4. Eficiencia del proceso CuproChlor® es mayor (en condiciones estándar) en comparación con otras metodologías de lixiviación, alcanzado mayores extracciones de cobre en tiempos menores de operación.

# 3. METODOLOGÍA

## 3.1. Descripción del Sistema y Materiales

El mineral es procedente de Minera Centinela (antiguamente Minera Esperanza), el cual es principalmente un sulfuro primario con ley de 0,356% Cu. La granulometría utilizada en las pruebas fue 100% bajo 3/8”. Se observa el mineral en la Figura 21.



*Figura 21. Mineral a utilizar, procedente de Minera Centinela (antigua Minera Esperanza).*

Las pruebas de lixiviación fueron realizadas en el sistema de la Figura 22, el cual consta de 5 columnas unitarias enchaquetadas (de 1 [m] de altura), las cuales poseen 4” de diámetro interno y un anillo externo de 2” de diámetro que cubre todo el largo de la columna, por el cual circula agua a 40°C para mantener la temperatura constante en cada una de las columnas. El agua alcanza esta temperatura por medio de calefactores PolyScience (Temperatura máxima 150°C, mínima -50°C, 240V, 50Hz, 7,5A) dispuestos en un contenedor separado desde donde el agua es calentada y recirculada a las chaquetas de las columnas, como se aprecia en la Figura 23.

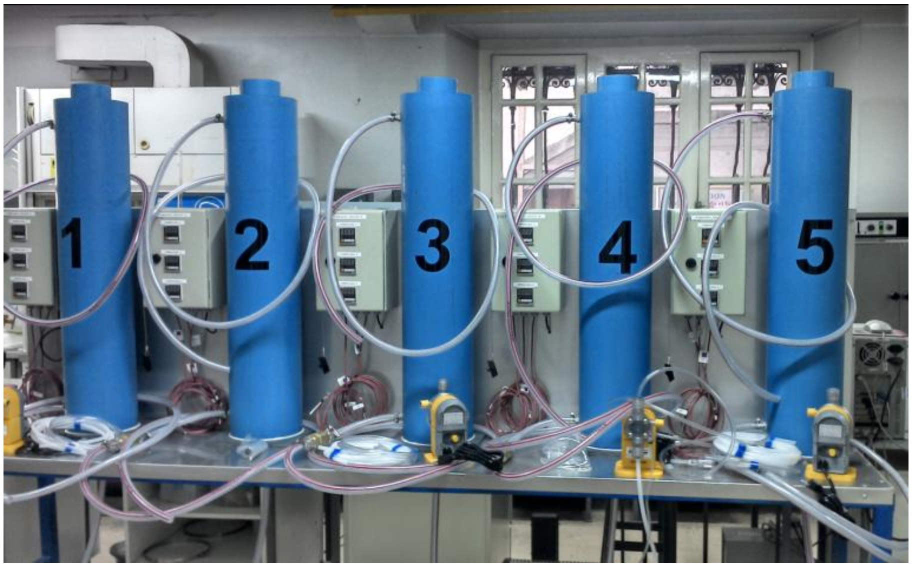



*Figura 22. Sistema de columnas unitarias de lixiviación.*




*Figura 23. Contenedor con agua a 40°C.*

El agua es transportada hacia cada una de las columnas por mangueras de diámetro de ½", acción que es posible mediante el uso de una bomba centrífuga Pedrollo (0,5 HP, 5:40 L/min, altura máxima 40 m, 2,5 A, 220-230 V, 50 Hz), que además puede operar a una temperatura máxima de 60°C. El sistema de recirculación de agua puede observarse en la Figura 24. La bomba succiona agua desde el recipiente, la lleva a un *manifold*, el que tiene 5 salidas (mangueras), por las cuales dirige el agua a cada una de las columnas (esto se puede ver en la imagen de la Figura 25). El agua ingresa por la parte basal y sale por la parte superior de cada columna, luego se recircula al recipiente.

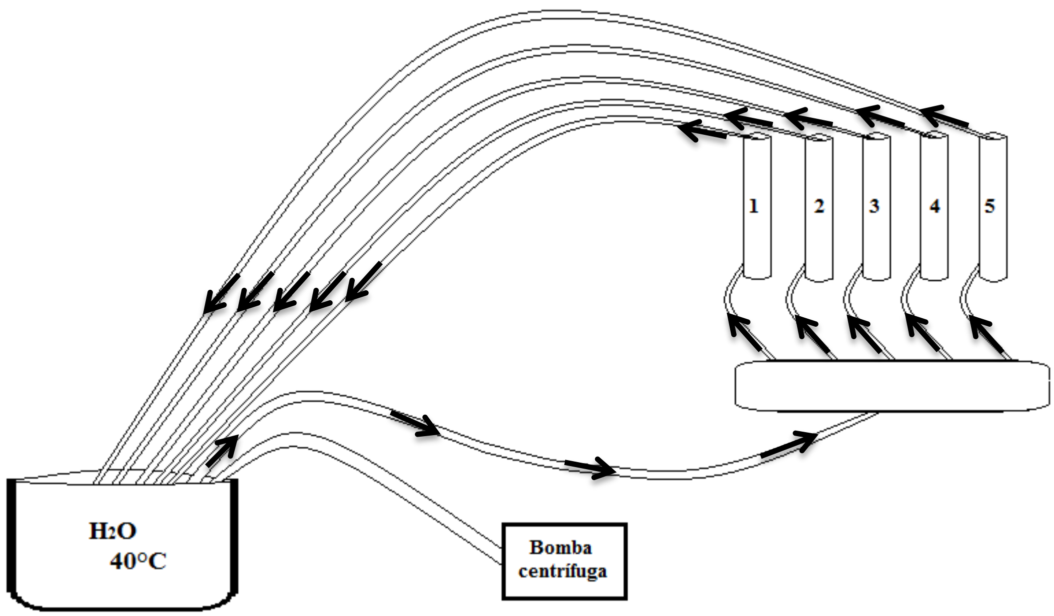



*Figura 24. Esquema recirculación de agua.*

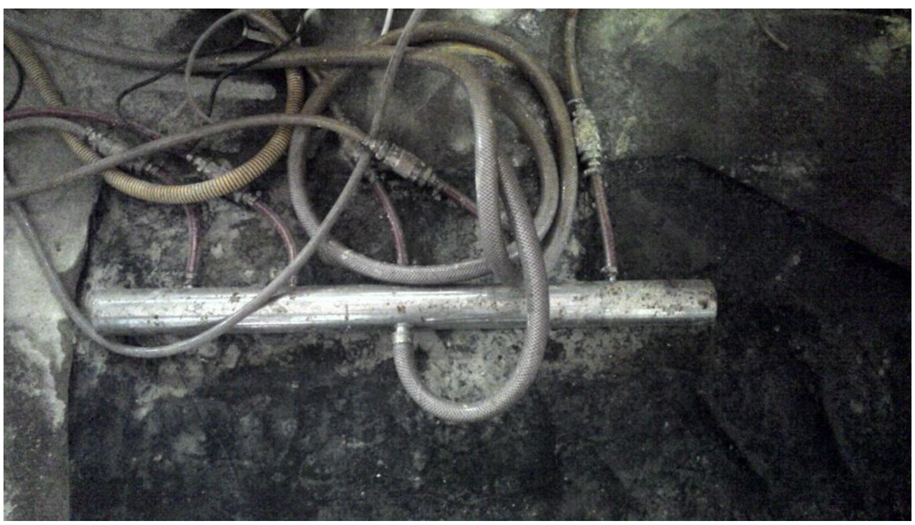


*Figura 25. Manifold con salida a 5 columnas.*

Las columnas, que fueron fabricadas con PVC, tienen capacidad para 15 kg de mineral y cuentan con 3 termocuplas que permiten medir la temperatura (una en la parte superior, otra en el medio y la otra en la parte basal). Estas están a una distancia entre sí de 25 cm (aproximadamente), la de la parte superior está a 25 cm de la parte de arriba de la columna y la termocupla inferior está también aproximadamente a 25 cm de la base de la columna. Las temperaturas se muestran en un tablero electrónico, como se aprecia en la Figura 26.




*Figura 26. Tablero electrónico con temperaturas registradas por cada una de las termocuplas dispuestas a diferentes alturas en el seno del lecho mineral.*

La lixiviación es posible gracias a la acción de bombas peristálticas marca Tacmina, modelo PZ-31-VFC-1 (capacidad máxima 1,8 L/h, presión máxima 1,0 MPa, 2,2 A, 100-240 V, 50-60Hz), las cuales impulsan la solución lixiviante desde los baldes de alimentación hacia cada una de las columnas, esto se puede observar en la Figura 27.




*Figura 27. Bomba peristáltica, impulsando solución lixiviante hacia columna 5.*

### 3.2. Procedimiento Experimental

Los pasos a seguir son los siguientes:

1) Caracterización del mineral. Esto incluye análisis químico, de elementos principales, y mineralógico. El análisis es automatizado del tipo QEMSCAN.

2) Preparación de reactivos de aglomeración. Los reactivos utilizados en la aglomeración son: ácido sulfúrico ($H_2SO_4$), agua de mar y cloruro de calcio ($CaCl_2$). El ácido sulfúrico utilizado en las pruebas es el que utiliza Michilla, posee una pureza del 95% y su densidad es 1.85 [g/cc]. El cloruro de calcio, de calidad técnica industrial, es disuelto en el agua de mar.

3) Aglomeración del mineral. Consiste en la mezcla de las cantidades precisas de reactivos con el mineral. El primer paso es tener la cantidad de mineral a aglomerar para así determinar la cantidad de reactivos de aglomeración, es decir, la cantidad de ácido, agua de mar y cloruro de calcio, en [kg/t]. La cantidad de agua está en función de la cantidad de cloruro de calcio adicionada y la granulometría del mineral. La masa de mineral a cargar para cada una de las columnas, se muestra en la Tabla 11.

*Tabla 11. Masa inicial de mineral para cada columna.*

| Columna | Masa de Mineral [Kg] |
|---|---|
| **1** | 15,90 |
| **2** | 15,75 |
| **3** | 15,25 |
| **4** | 15,88 |
| **5** | 16,00 |

Luego el protocolo CuproChlor® sugiere agregar las cantidades de los reactivos necesarios para la aglomeración como se muestra en la Tabla 12.

*Tabla 12. Cantidades estándar de reactivos para aglomeración, CuproChlor ®.*

| Nombre | Fórmula | Cantidad [Kg/ton] |
|---|---|---|
| **Cloruro de calcio** | $CaCl_2$ | 5 |
| **Agua de mar** | $H_2O$ (Mar) | 60 |
| **Ácido sulfúrico** | $H_2SO_4$ | 17,58 |
| **Cloruro de sodio** | NaCl | 10 |

Luego, se multiplica esta cantidad de reactivos por la masa inicial a cargar en cada una de las columnas, lo que da como resultado la cantidad efectiva que se agrega de cada reactivo al mineral para llevar a cabo la aglomeración.

*Tabla 13. Cantidades reales de reactivos para aglomeración.*

| Masa en gramos de Reactivo | Columna 1 | Columna 2 | Columna 3 | Columna 4 | Columna 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| **$CaCl_2$** | 79,5 | 78,75 | 76,25 | 79,4 | 80 |
| **$H_2O$ de Mar** | 954 | 945 | 915 | 952,8 | 960 |
| **$H_2SO_4$** | 279,522 | 276,885 | 268,095 | 279,1704 | 281,28 |
| **NaCl** | 159 | 157,5 | 152,5 | 158,8 | 160 |

Después de tener clara las cantidades exactas de reactivos, estas se mezclan. Por otro lado, el mineral a aglomerar se deposita en una carpeta de HDPE, de 3m x 3m, y se forma una torta achatada (Figura 28). La solución homogénea de agua de mar y cloruro de calcio es puesta en contacto con el mineral mediante un frasco de 1L agujereado.



*Figura 28. Proceso de aglomeración.*

4) El mineral con la solución es roleado para que la solución se distribuya homogéneamente, y luego nuevamente se forma una torta achatada para la adición del ácido sulfúrico.
5) El ácido sulfúrico se adiciona también mediante un frasco de 1L agujereado. Una vez contactado el ácido con el mineral, estos se mezclan mediante el roleo en la carpeta de HDPE y nuevamente se forma una torta achatada.
6) Se realiza el carguío del mineral mediante una puruña plástica. El mineral aglomerado se va cargando desde arriba suavemente para evitar que se rompan los glómeros.

Se pesa el resto de mineral que no es cargado (remanente en la carpeta), y entonces, por diferencia de peso (con el peso inicial del mineral a cargar, más el peso de los reactivos) se sabe cuál es la cantidad exacta de mineral cargado.

*Tabla 14. Masa de mineral cargada por columna.*

| Columna | Masa Inicial de Mineral [Kg] | Masa Aglomerada (considera reactivos) [Kg] | Masa Remanente en Carpeta [Kg] | Masa Cargada [Kg] |
|---|---|---|---|---|
| **1** | 15,90 | 17,37 | 6,20 | **11,17** |
| **2** | 15,75 | 17,21 | 5,80 | **11,41** |
| **3** | 15,25 | 16,66 | 5,75 | **10,91** |
| **4** | 15,88 | 17,35 | 6,53 | **10,82** |
| **5** | 16,00 | 17,48 | 6,30 | **11,18** |

7) Comienza el proceso de curado (o reposo), el cual difiere entre las columnas y no se especifica por razones de confidencialidad. Debido a esto solo se presentará una categorización cualitativa de este valor en la Tabla 15.

*Tabla 15. Tiempo de curado para cada columna.*

| Columna | Tiempo de Curado [días] |
|---|---|
| **1** | Intermedio |
| **2** | Intermedio |
| **3** | Alto |
| **4** | Bajo |
| **5** | Alto |

8) Una vez finalizado el proceso de curado, comienza el ciclo de lixiviación. Para esto se utiliza una tasa de riego de 0.3 [L/min/m$^2$], y considerando que el diámetro interno de cada columna es de 4", se tiene que el flujo es el siguiente:

$$Flujo\ Diario = 0,3\left[\frac{\frac{L}{min}}{m^2}\right] * 60\left[\frac{min}{h}\right] * 24\left[\frac{h}{día}\right] * \pi r^2[m^2]$$

$$= 0,3\left[\frac{\frac{L}{min}}{m^2}\right] * 60\left[\frac{min}{h}\right] * 24\left[\frac{h}{día}\right] * \pi\left[\frac{\left(\frac{4 * 2,54}{100}\right)}{2}\right]^2 [m^2] = 3,50\ [\frac{L}{día}]$$

*Ecuación 20. Cálculo flujo diario de solución lixiviante para las 5 columnas implementadas.*

9) Definición Ciclo de Lixiviación. Este ciclo se define de la siguiente manera:

i) 45 días de lixiviación con solución intermedia sulfuros (ILS)
ii) 10 días de reposo
iii) 10 días de lavado con solución refino sulfuros
iv) 3 días de drenaje, y descarga

Se comienza con ILS con el objetivo de agregar una cantidad inicial alta de cobre, para que reaccione con el ión cloruro y se puedan formar especies estables que permitan la regeneración del oxidante (Fe(III)). Luego, en teoría, va quedando menos cobre en la columna y se comienza a regar con una solución de refino que contiene una menor cantidad de cobre, para promover la extracción de iones cobre que no fueron removidos del material debido al bajo gradiente de concentración del ión, impuesto en etapas anteriores.

10) Mientras se lleva a cabo el ciclo de lixiviación, se toman muestras diarias durante los primeros 10 días, luego se forman compósitos (acumulación de muestras de varios días) de tres y cuatro días, completando un total de 10 compósitos, esto se realiza para todas las columnas por igual. Adicionalmente para las columnas 3 y 5 se producirán 4 compósitos más hacia el término del ciclo.

Luego, las muestras se envían a análisis de cobre total ([$Cu^{+2}$]), hierro total ([Fe]), Fe (II) ([$Fe^{+2}$]), [$Cl^-$], [$H_2SO_4$]. Además se miden variables como la conductividad, el pH y el $E_h$. Los métodos utilizados para medir cada una de estas variables así como también los límites de detección se presentan en la Tabla 16.

*Tabla 16. Metodología medición de variables.*

| Elemento | Metodología<br>*Técnica de Análisis* | Límite de detección |
|---|---|---|
| **Cu Total**<br>**Fe Total** | Disolución<br>*Absorción Atómica* | 1 mg/L<br>10 mg/L |
| **Fe (II)** | Ajuste Medio<br>*Volumetría* | 0,1 mg/L |
| **Acidez ($H^+$)** | Titulación<br>*Volumetría-Potenciometría* | 0,1 g/L (ácido sulfúrico) |
| **$Cl^-$** | *Potenciometría* | 0,01 mg/L |

Otras variables como pH, $E_h$ y conductividad se miden directamente en el laboratorio donde se llevan a cabo las pruebas.

## 3.3. Protocolo de Toma de Muestras

La Figura 29 muestra las variables relevantes utilizadas para realizar los balances de masa de cada columna. Se puede calcular el volumen de solución lixiviante que ingresa a cada columna, $V_I$, teniendo la masa de solución que alimenta la columna y la densidad de la misma. La concentración de cobre se obtuvo mediante absorción atómica, mientras que la concentración de ácido vía titulación. Se cuenta, para cada día, con los mismos datos para la solución que sale de la columna.

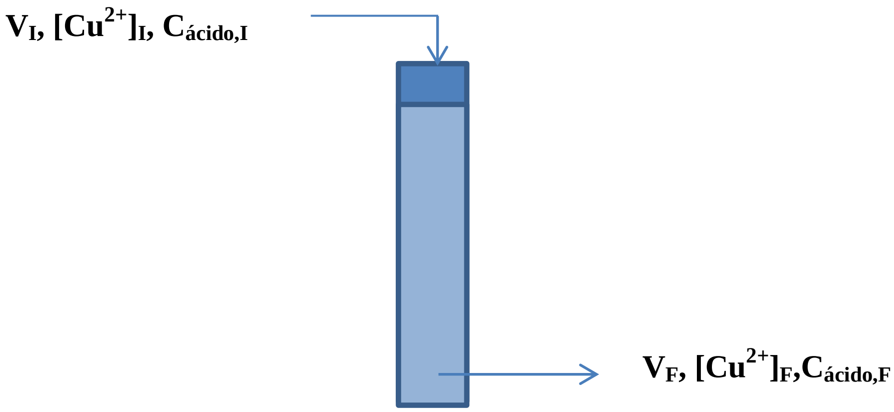



*Figura 29. Esquema columna de lixiviación y variables relevantes para realizar los balances de masa de cobre y ácido.*

Para determinar la extracción de cobre se debe estimar la cantidad de cobre transferido desde el mineral a la solución.

$$Extracción\ Parcial\ Cu_t = \frac{(Cu\ disuelto)_t}{Cu\ inicial\ (mineral)} \times 100$$

*Ecuación 21. Cálculo extracción parcial de cobre para un tiempo t.*

La masa de cobre inicial, se calcula mediante la multiplicación de la ley de cobre total, CuT, obtenida del análisis químico del mineral; y la masa de mineral cargada para cada columna. La ley de cobre total es supuesta igual para cada una de las columnas.

$$Cu\ inicial\ (mineral)\ [kg] = Ley\ CuT\ [\%] \times Masa\ Mineral\ Cargada\ en\ Columna\ [kg]$$

*Ecuación 22. Cálculo masa de cobre inicial en columna.*

Se pueden definir las masas de cobre de entrada y salida del sistema para cada día, según la Ecuación 23.

$$Cu_{out} = V_F \times [Cu^{2+}]_F$$

$$Cu_{in} = V_I \times [Cu^{2+}]_I$$

*Ecuación 23. Masas de cobre de entrada y salida del sistema.*

Y finalmente se determina la cantidad de cobre disuelto como se apunta en la Ecuación 24.

$$Cu\ disuelto = Cu_{out} - Cu_{in} = V_F \times [Cu^{2+}]_F - V_I \times [Cu^{2+}]_I$$

*Ecuación 24. Cálculo cobre disuelto.*

### *3.3.1. Cálculo de volúmenes*

En una prueba de lixiviación el mineral que ingresa a la columna tiene una humedad aproximada del 8%, debido al agua y ácido adicionado en la aglomeración. Sin embargo, el mineral es capaz de "retener" hasta un 16% p/p de solución [26], por ende en los primeros momentos del riego el mineral empieza a aumentar la cantidad de solución en el lecho de mineral hasta que ya no puede retener más solución, lo que se refleja en el drenaje de la solución.

En el día 1 se calcula la cantidad de solución lixiviante que humecta el mineral en la columna de la siguiente manera:

$$Volumen\ Solución\ Lixiviante\ Retenida\ en\ Columna = V_I - V_F$$

*Ecuación 25. Cálculo volumen de solución lixiviante retenida en columna, día 1.*

Una vez que el proceso de percolación de la solución lixiviante llega a estado estacionario se puede considerar que el volumen que entra es igual al volumen que sale (al asumir esto se está despreciando la evaporación de la solución en la parte superior de la columna).

$$V_I = V_F = V$$

*Ecuación 26. Supuesto volúmenes iguales desde día 2 en adelante.*

Para determinar el volumen que entra y sale de la columna se mide el peso (masa) de la solución y la densidad de la solución drenada. Desde que se alcanza el estado

estacionario (día 2) solo se mide el volumen de salida y se asume que el de entrada es idéntico.

La masa de solución es un valor que se obtiene directamente usando una balanza. Por otro lado, la densidad se obtiene mediante el uso de un densímetro que mide en el rango de 1,2 [g/cc] a 1,3 [g/cc]. Para medir la densidad, en una probeta de 1L se llena hasta ¾ del volumen con solución y se introduce el densímetro. Se obtiene el volumen de solución de salida como en la Ecuación 27.

$$V = \frac{(Masa\ solución)\quad [kg]}{Densidad\ de\ solución\left[\frac{kg}{L}\right]}$$

*Ecuación 27. Cálculo volumen de salida.*

En resumen, para una prueba de lixiviación se tendrán los volúmenes listados en la Tabla 17.

*Tabla 17. Volúmenes en el tiempo.*

| Día de Lixiviación | Volumen Entrada | Volumen Salida | Estado |
|---|---|---|---|
| **Día 1** | $V_I$ Diferencia entre volumen inicial y final | $V_F$ Medición mediante peso y densidad | Estado Transiente |
| **Día 2 en adelante** | $V_I = V_F = V$ | Medición mediante peso y densidad | Estado Estacionario |

Luego de calcular el volumen obtenido para la solución de salida de las columnas, se procede a tomar las muestras para cada una de las columnas. Se toman 3 muestras para cada solución de salida de cada una de las columnas, con un volumen de 250 [cc] para cada muestra. De esta manera se tienen contra-muestras, en caso de ser necesarios nuevos análisis.

Además de medir la masa y la densidad (por ende el volumen) de cada solución de salida de cada columna. Además a cada una de las muestras se les mide variables como el pH y el potencial de solución, utilizando un medidor de pH Equilab, modelo PL-600, así como también la conductividad, usando un conductivímetro Merck, modelo Vario Cond Set.

Luego se envían las muestras a análisis de laboratorio para medir las concentraciones de $[Cu^{2+}]$, de $[Fe^{2+}]$, [FeT], $[H_2SO_4]$ y $[Cl^-]$. La solución lixiviante (que ingresa a las columnas) también es enviada con antelación para realizar idénticos análisis.

Durante los primeros 10 días de lixiviación para cada columna los baldes que reciben la solución de salida se deben vaciar diariamente. Posteriormente cumplida esta primera etapa del ciclo, los baldes se vacían a medida que se forman los compósitos, es decir, cada 3 o 4 días, como se explicó anteriormente.

Posteriormente, cumplidos los 40 días de lixiviación con solución lixiviante ILS, se tienen 10 días de reposo para cada columna, durante los cuales se detiene el riego, y luego se retoma la actividad con solución de lavado (refino) con una menor concentración de $[Cu^{2+}]$.

Finalmente, una vez terminado el ciclo completo de lixiviación para cada una de las columnas, se envían los ripios a análisis de Cu total, Cu soluble y Cu secuencial.

## 3.4. Estimación Extracción de Cobre

La estimación del cobre disuelto de cada día, la extracción parcial de cobre y la extracción acumulada de cobre, se calculan mediante 3 métodos distintos: (i) extracción global de cobre por medio del análisis de los ripios finales, (ii) balances de masa diarios de cobre y (iii) balances de masa parametrizados y recursivos. En el caso de que exista un grado de evaporación significativo de la solución de lixiviación, se calculará la extracción considerando esto.

### *3.4.1. Extracción global de cobre por análisis de ripios*

Se calculará la extracción global de cobre, tanto por los balances de masa presentados en las Secciones 3.4.2 y 3.4.3, como también por el análisis final de los ripios (material que se descarga de las columnas tras finalizar las pruebas de lixiviación), y así poder ver las diferencias entre los valores y realizar las correcciones necesarias.

La extracción se define según la Ecuación 28.

$$Extracción\ Cu\ (\%) = \left(1 - \frac{m_i * Ley_{,i} - m_f * Ley_{,f}}{m_i * Ley_{,i}}\right) * 100$$

*Ecuación 28. Cálculo extracción de cobre por análisis de ripios.*

dónde, $m_i$ es la masa inicial de mineral cargada en las columnas y $m_f$ es la masa final seca de mineral retirada de las columnas, ambas medidas en [kg]. $Ley,_i$ es la ley de cobre inicial del mineral cargado en las columnas y $Ley,_f$ es la ley de cobre final de los ripios retirados de las columnas, ambas leyes se expresan en %.

### 3.4.2. *Extracción de cobre por balance de masa diario*

El supuesto para este caso es que la densidad medida y la concentración de cobre entregada por el análisis del laboratorio corresponden al día de la toma de muestra y no a una mezcla de dos o más días. Es decir, se vacían los baldes a diario luego de tomar muestras, y en el caso de compósitos se vacían los baldes luego de formarlos, tal como está establecido en el protocolo de toma de muestras.

El procedimiento de cálculo es el siguiente:

- Se toma una muestra de la solución de alimentación (ILS) y se envía al laboratorio para saber la concentración inicial de Cu, $[Cu^{2+}]_{in}$. También se analiza el contenido de ácido y otras variables como pH, $E_h$ y FeT.

- Utilizando una balanza se mide la masa de la solución de salida más la masa del balde para la muestra de cualquier día (día "i"):

$$m_i = m_{sol} + m_{balde} \qquad \text{(i)}$$

- Se descuenta la masa del balde, obteniendo así la masa de la solución de drenaje (salida) del día 1:

$$m_{sol} = m_i - m_{balde} \qquad \text{(ii)}$$

- Se mide la densidad de esta solución en una probeta de 1L de capacidad, mediante el uso de un densímetro graduado entre 1,2 y 1,3 g/cc.

- Con la masa y la densidad de la solución de drenaje del día "i", se puede calcular el volumen de salida del mismo día, para cada columna:

$$V_{sol,i} = \frac{m_{sol,i}}{\rho_{sol,i}} \qquad \text{(iii)}$$

- En el día 1 los volúmenes serán diferentes ya que el mineral dentro de cada columna retiene solución ILS. Se asume que el volumen de salida es igual al volumen de

entrada para cada columna, desde el día 2 en adelante, es decir, se asume estado estacionario.

- Posteriormente se calcula la masa de Cu de salida y la masa de Cu de entrada al sistema como se presenta en la Ecuación 23.

- Se hace un balance entre el cobre de salida y el de entrada para obtener la masa de cobre disuelto, como muestra la Ecuación 24.

- Con el valor del cobre disuelto y además teniendo la cantidad de cobre inicial en el mineral, se puede obtener el valor de la extracción parcial de cobre por día y por consiguiente la extracción acumulada de cobre, según las Ecuaciones 29 y 30, respectivamente.

$$Ext_{Cu,i} = \frac{Cu_{dis,i}}{Cu_{inicial}} * 100 \qquad \text{(vii)}$$

*Ecuación 29. Cálculo extracción parcial de cobre.*

$$Ext\ Cu\ Acumulada = \sum_{i=1}^{n} Ext\ Cu_i \qquad \text{(viii)}$$

*Ecuación 30. Cálculo extracción acumulada de cobre.*

### *3.4.3. Extracción de cobre por balance de masa con estimación de parámetros*

En este método se considera que la densidad medida y la concentración de cobre entregada por el análisis del laboratorio no necesariamente corresponden al día de la toma de muestra, sino que a una mezcla de dos o más días. En consecuencia una acumulación de solución (ocurrió en la práctica, algunos días). Esto fue igual para todas las columnas. Se considera también que luego de las 10 muestras diarias para cada columna, se formaron compósitos, en los cuales se midió correctamente la densidad y la concentración de cobre, ya que el balde se vació cada vez que se formó un nuevo compósito.

Se sigue el siguiente procedimiento de mediciones y cálculos:

- Se realiza la toma de muestra de la solución de alimentación (ILS) para luego enviarla al laboratorio y así obtener el valor de la concentración de Cu inicial, $[Cu^{+2}]_{in}$. También se analiza el contenido de ácido, pH, Eh, FeT, entre otras variables.

- Se repite el procedimiento de cálculo desde los pasos (i) hasta el (viii) de la Sección 3.4.2, con la diferencia de que estos cálculos se realizan solo para el primer día, ya

que desde el día 2 en adelante se fue acumulando solución de drenaje (salida) en el balde, hasta que este se llenaba. Este tiempo fue distinto para los baldes que recibían las soluciones desde las distintas columnas (Tabla 18).

*Tabla 18. Días de acumulación de solución de salida para cada columna.*

| Columna | Días de Acumulación |
|---|---|
| **1** | Del 1 al 8 y del 9 al 10 |
| **2** | Del 1 al 8 y del 9 al 10 |
| **3** | Del 1 al 7 |
| **4** | Del 1 al 7 y del 8 al 10 |
| **5** | Del 1 al 7 |

Desde el día 2 en adelante (para cada vez que se tenga acumulación de solución de drenaje) los cálculos se realizan de la siguiente manera:

Volumen día 2:

$$V_{sol,2} = \frac{m_{sol,1} + m_{sol,2}}{\rho(medida)_{sol,2}} - V_{sol,1}$$

*Ecuación 31. Cálculo volumen real día 2.*

Luego, teniendo una estimación más certera del volumen correspondiente al segundo día o un día cualquiera i, entre los días 1 y 8 o 9 y 10, la densidad real se calcula como sigue:

$$\rho(real)_{sol,i} = \frac{m_{sol,i}}{V_{sol,i}}$$

*Ecuación 32. Cálculo densidad real.*

Entonces a medida que avanzan los días y el balde que recibe la solución de salida (para cada columna) se va llenando, simplemente se van sumando las masas en el numerador (para calcular el volumen) desde el día que empezó la acumulación hasta el día que se está midiendo, y se divide por la densidad medida ese mismo día. Finalmente a este resultado se le resta la suma de los volúmenes calculados desde el día que comienza la acumulación de solución hasta el día anterior al cual se está midiendo, por ejemplo para el día 3 sería lo siguiente (y así sucesivamente):

$$V_{sol,3} = \frac{m_{sol,1} + m_{sol,2} + m_{sol,3}}{\rho(medida)_{sol,3}} - (V_{sol,1} + V_{sol,2})$$

*Ecuación 33. Cálculo volumen real día 3.*

Posteriormente se debe calcular la masa de cobre que sale de cada columna, para el primer día es claro que se realiza igual que en el caso ideal, pero desde el día 2 en adelante hasta que termine la acumulación en el balde se procede de la siguiente manera:

$$Cu_{out,2} = [Cu^{+2}]_{sol,2} * \left(V_{sol,1} + V_{sol,2}\right) - Cu_{out,1}$$

*Ecuación 34. Cálculo masa de cobre que sale del sistema, día 2.*

Es decir se considera la concentración de cobre que entrega el laboratorio y luego esta se recalcula. Para esto, para un día cualquiera i en el que se tenga acumulación de solución de salida se calcula la concentración usando la Ecuación 35.

$$[Cu^{+2}]_{sol,i} = \frac{Cu_{out,i}}{V_{sol,i}}$$

*Ecuación 35. Cálculo concentración real de cobre.*

Al igual que para el cálculo del volumen, la masa de cobre de salida del día 3 se estima de acuerdo a la Ecuación 36 (y así sucesivamente para los siguientes días).

$$Cu_{out,3} = [Cu^{+2}]_{sol,3} * \left(V_{sol,1} + V_{sol,2} + V_{sol,3}\right) - (Cu_{out,1} + Cu_{out,2})$$

*Ecuación 36. Cálculo masa de cobre de salida del sistema, día 3.*

Finalmente una vez que se vacían los baldes, los cálculos se hacen exactamente igual que los pasos mencionados en la Sección 3.4.2.

### 3.5. Consumo de ácido

El balance de masa diario para el ácido será calculado de acuerdo a la Ecuación 37.

$$\acute{A}cido\ consumido\ \left({H^{+}}_{cons,i}\right) = V_{in,i} * C_{H^{+},in,i} - V_{out,i} * C_{H^{+},out,i}$$

*Ecuación 37. Cálculo ácido consumido.*

dónde, ${H^{+}}_{cons,i}$ es el ácido consumido para un día "i", medido en [g]. $V_{in,i}$ y $V_{out,i}$ corresponden al volumen de solución lixiviante que ingresa y sale de la columna, respectivamente, medidos en [L]. $C_{H^{+},in,i}$ y $C_{H^{+},out,i}$, corresponden a la concentración de ácido que ingresa y que sale de las columnas, respectivamente, para un día "i", se mide en [g/L].

Luego se puede definir el consumo total específico de ácido según la Ecuación 38 (con el ácido consumido total igual a la suma del ácido consumido de todos los días).

$$Consumo\ de\ \text{ácido}\ \left[\frac{kg}{t}\right] = \frac{\acute{A}cido\ consumido\ total\ [g]}{Masa\ mineral\ [kg]}$$

*Ecuación 38. Cálculo consumo de ácido.*

### 3.6. Cálculo de evaporación

Los casos de extracción de cobre analizados anteriormente no consideran evaporación de la solución lixiviante, ya que se asume que los volúmenes de entrada y de salida son iguales a partir del segundo día de lixiviación. Si existiese evaporación, el volumen de entrada sería mayor al de salida.

Las columnas son abiertas en la parte superior, que es por donde ingresa la solución lixiviante, a una temperatura ambiente cercana a los 20°C. En consecuencia debiese ocurrir evaporación, por baja que esta sea. Es por esto que se estudia un modelo simple de evaporación de soluciones, con la finalidad de aplicarlo a los cálculos de extracción de cobre para evaluar si la evaporación es relevante. En caso contrario, si la evaporación es despreciable, no se considerará en los cálculos de la extracción de cobre.

Si bien existen una infinidad de modelos y teorías sobre el cálculo de la evaporación, Sartori (1999) estudió todos estos modelos y desarrolló uno a partir de todo lo estudiado. El modelo es el siguiente:

$$\dot{m} = (0{,}00407 * V^{0{,}8} * L^{-0{,}2} - 0{,}01107 * L^{-1}) * \frac{(P_w - P_d)}{P}$$

*Ecuación 39. Tasa de evaporación del sistema [36].*

dónde,

$\dot{m}: Tasa\ de\ Evaporación\ \left[\frac{kg}{m^2 * h}\right]$

$V: Velocidad\ del\ viento\ [m/s]$

$L: Largo\ característico\ de\ la\ estructura\ o\ recipiente\ [m]$

$P: Presión\ atmosférica\ [Pa]$

$P_d: Presión\ parcial\ de\ vapor\ de\ agua\ a\ la\ temperatura\ del\ punto\ de\ rocío\ [Pa]$

$P_w: Presión\ parcial\ de\ vapor\ de\ agua\ a\ la\ temperatura\ del\ medio\ [Pa]$

Donde las presiones parciales de vapor de agua a las distintas temperaturas se calculan según la Ecuación 40.

$$P_{w,d}(t) = \exp\left(\ln(611{,}2) + \left(\frac{17{,}62 * t}{243{,}12 + t}\right)\right)$$

*Ecuación 40. Presiones parciales de vapor dependiente de la temperatura [37].*

El punto de rocío se puede obtener del siguiente gráfico, considerando distintos porcentajes de humedad relativa:

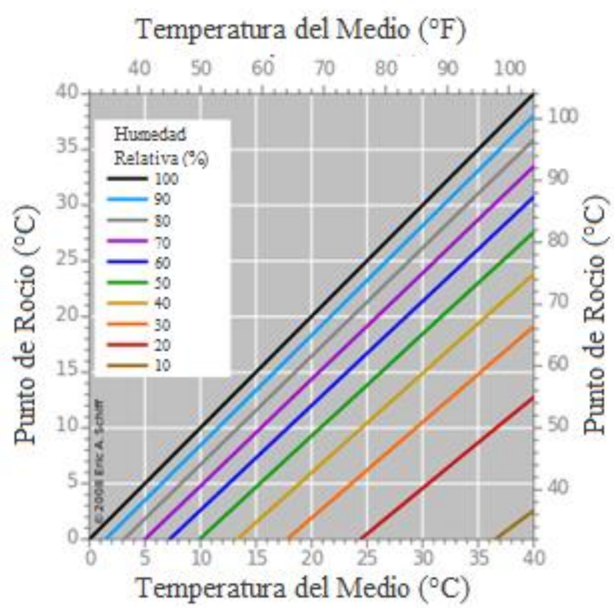



*Figura 30. Temperatura punto de rocío [37].*

La Ecuación 41 refleja lo que se observa en la Figura 30:

$$T_r = \sqrt[8]{\frac{H}{100}} * (112 + 0{,}9 * T) + (0{,}1 * T) - 112$$

*Ecuación 41. Temperatura de rocío [37].*

dónde:
$H$: $humedad\ relativa$ [%]
$T$: $temperatura\ del\ medio$ [°$C$]

Entonces teniendo el porcentaje de solución lixiviante que se evapora, y si este valor es relevante como se dijo anteriormente, se aplica la corrección por evaporación al cálculo de la Sección 3.4, el resto del procedimiento en los cálculos es análogo al de esta sección.

### 3.7. Modelo de Lixiviación

El objetivo principal de la construcción de este modelo exploratorio de lixiviación, es el poder relacionar la mineralogía inicial del mineral que alimenta las columnas, con la cinética de lixiviación.

Para esto, se trabaja en base al modelo del núcleo sin reaccionar, dependiendo de la mineralogía y de las entalpías de las reacciones, este modelo estará controlado por difusión o por reacción química (Tabla 6 y 7, Sección 2.5.). Por lo general cuando el valor de la entalpía de las reacciones que ocurren en el sistema están por sobre 20 [kJ/mol Cu] (valor absoluto), se tendrá el modelo del núcleo reaccionar controlado por reacción química. Si el valor de la entalpía está bajo los 20 [kJ/mol Cu], entonces estará dominado por difusión. Esto se podrá evaluar una vez que se tiene la caracterización del mineral.

Al tener distintos cálculos de la extracción de cobre, se utilizará como base para la construcción del modelo el cálculo corregido, es decir, el balance de masa que se realizó con estimación de parámetros, ya que en este se toma en cuenta lo que se dio en la práctica.

Con las extracciones parciales que se obtienen de este cálculo y además con la extracción final según el análisis de ripios, se tendrá un factor que permita ajustar la curva de extracción acumulada construida por el balance de masa con estimación de parámetros, de manera de minimizar el error, si es que este es muy grande con respecto al error asociado al cálculo de la extracción final de cobre por el análisis de los ripios.

Una vez hecho esto, y aplicando el modelo de núcleo sin reaccionar, se podrán determinar componentes de lixiviación, es decir, según la mineralogía inicial del mineral, se podrá predecir que fracción o porcentaje de este se lixiviará de manera más rápida, más lenta o simplemente no se lixiviará.

También permitirá evaluar si es realmente importante la mineralogía o si es más importante el pre-tratamiento del mineral (proceso aglomeración-curado), o bien si en alguna fase del proceso de lixiviación, predomina alguna de estas variables.

# 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 4.1. Caracterización del Mineral

La presencia de cobre está dominada por sulfuros (calcosina, calcopirita y bornita), seguido por una pequeña cantidad de óxidos del tipo crisocola y atacamita.

La bornita se presenta principalmente en fracciones finas, mientras la calcosina, crisocola y atacamita, se presentan concentran en fracciones intermedias. La calcopirita se presenta homogéneamente en fracciones intermedias y finas.

La ganga está representada principalmente por cuarzo, anhidrita, feldespato potásico, muscovita y otros silicatos. Existe un porcentaje de especies no identificadas que alcanzan un 10% del material y se trata de ganga, pues no contienen cobre en su composición química. Se presentan los resultados completos del análisis en la Tabla 19.

*Tabla 19. Mineralogía modal completa, obtenida usando la técnica QEMSCAN.*

| Volumen (%) | Muestra | | |
|---|---|---|---|
| **Minerales** | **+4 #Ty** | **-4/+12 #Ty** | **-12 #Ty** |
| Calcopirita | 0,06 | 0,78 | 0,95 |
| Calcosina | 0,17 | 2,99 | 0,36 |
| Crisocola | 0,00 | 0,87 | 0,00 |
| Bornita | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| Molibdenita | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| Pirita | 0,02 | 0,01 | 0,22 |
| Cuarzo | 50,41 | 12,85 | 22,70 |
| Albita | 3,44 | 12,01 | 11,42 |
| Anhidrita | 25,04 | 5,87 | 15,64 |
| Feldespato-K | 3,18 | 7,89 | 7,55 |
| Muscovita | 0,60 | 8,45 | 9,11 |
| Oligoclasa | 1,59 | 6,56 | 4,53 |
| Otros Silicatos | 2,08 | 24,94 | 14,36 |
| Atacamita | 0,00 | 1,27 | 0,01 |
| Yeso | 5,99 | 1,20 | 1,07 |
| Hematita | 0,34 | 1,23 | 1,35 |
| Calcita | 0,39 | 0,48 | 0,57 |
| Goethita | 0,19 | 0,44 | 0,27 |
| Otros | 6,50 | 12,15 | 9,86 |
| **Total** | **100,00** | **100,00** | **100,00** |

En la Figura 31 se presentan los porcentajes en masa de los distintos minerales de cobre, para las distintas fracciones de tamaño.

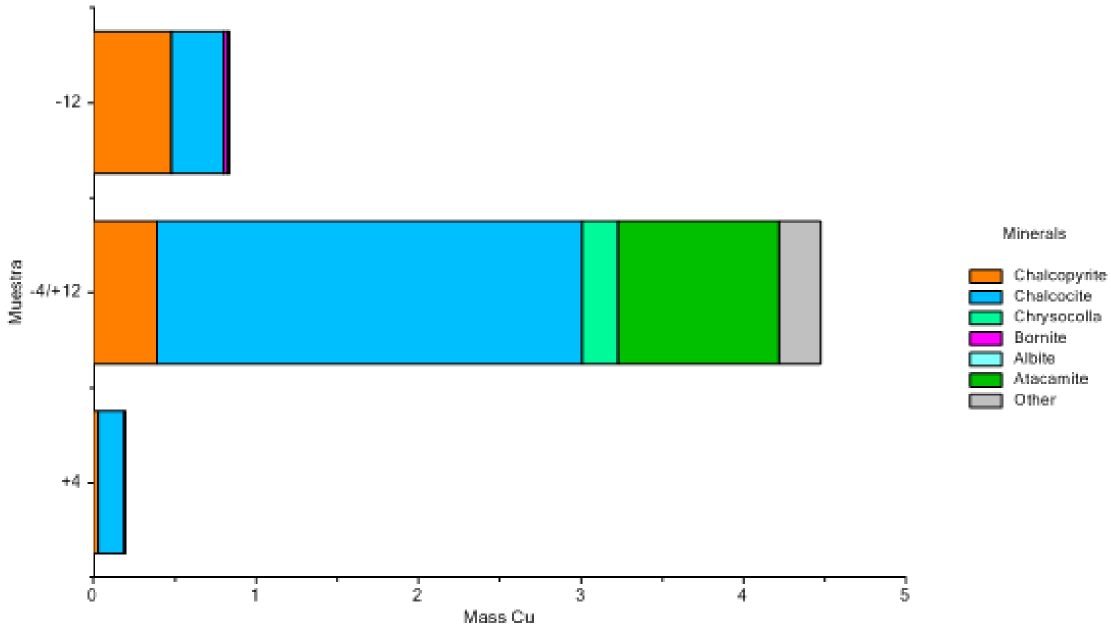



*Figura 31 . Porcentajes en masa de minerales de cobre.*

Se presentan además las liberaciones de manera gráfica en las Figuras 32 y 33 para los dos principales minerales sulfurados de cobre: calcosina y calcopirita.

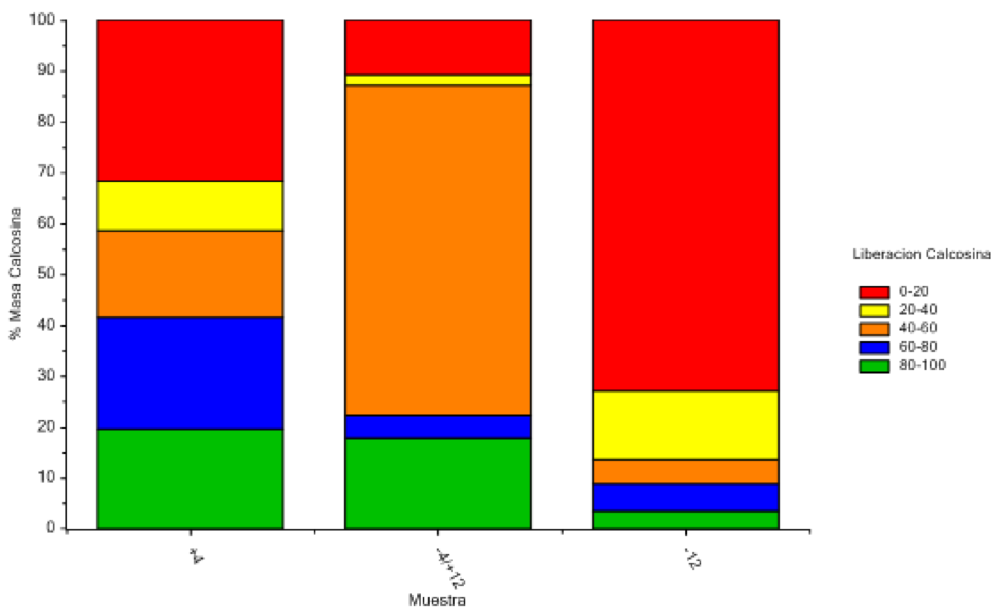



*Figura 32. Liberación de calcosina.*

La liberación de calcosina disminuye a menores fracciones de tamaño, lo que indica que este mineral tiene 2 o más formas de ocurrencia en el material inicial.

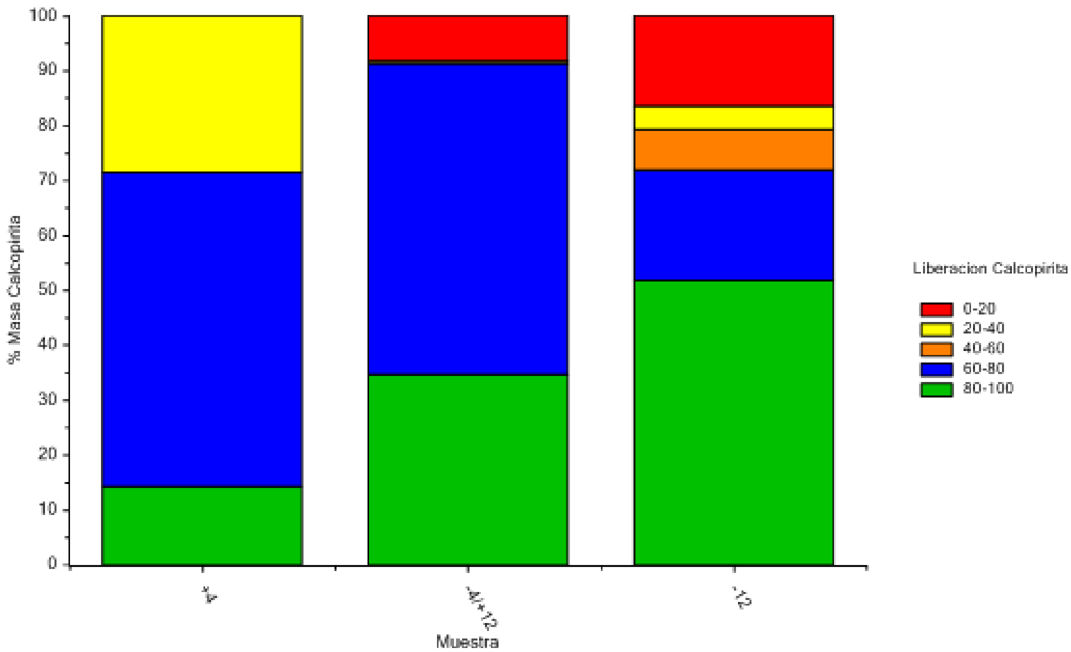



*Figura 33. Liberación de calcopirita.*

La liberación de calcopirita tiene un comportamiento más cercano a un hábito en el material original. A menores fracciones de tamaño, mayor es la liberación del mineral (rango 80-100%).

Por último se presentan las asociaciones, en particular es interesante la de calcopirita con la de pirita, ya que la primera se lixivia en presencia de la segunda, debido al conocido efecto galvánico [38]. Pero en este caso tal como se aprecia en la Tabla 19, prácticamente no se tiene pirita en el sistema, por ende no habrá asociación de calcopirita con pirita. Las tablas con los valores de las transiciones se presentan en Anexos A. A continuación las Figuras 34 a 36 presentan gráficamente las asociaciones para las 3 fracciones de tamaño seleccionadas.

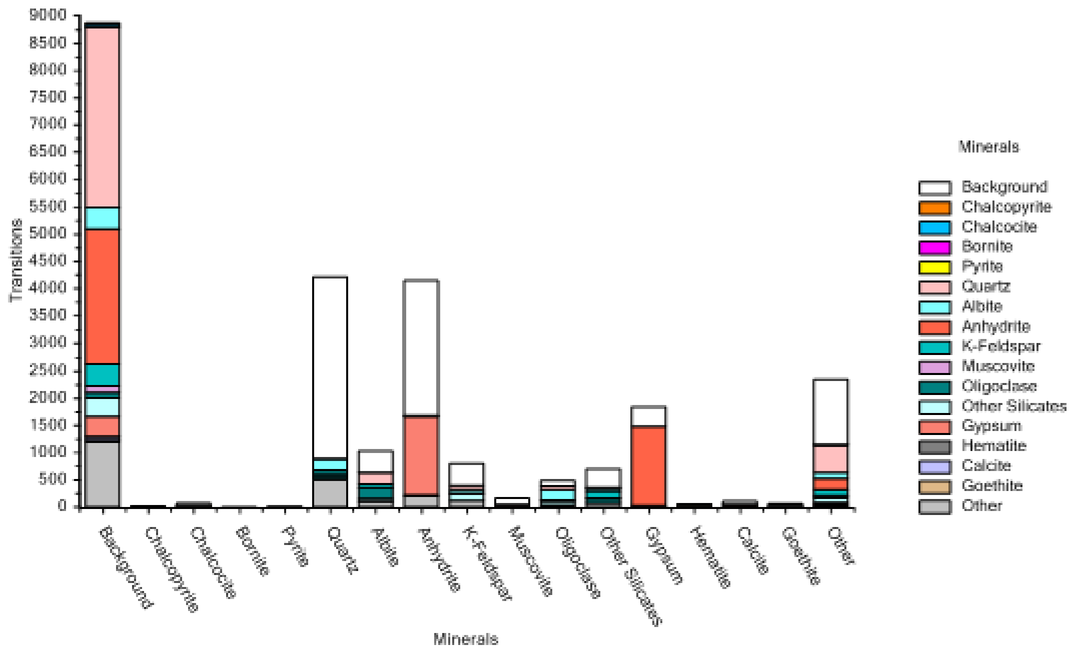



*Figura 34. Asociaciones de minerales, fracción de tamaño mayor.*

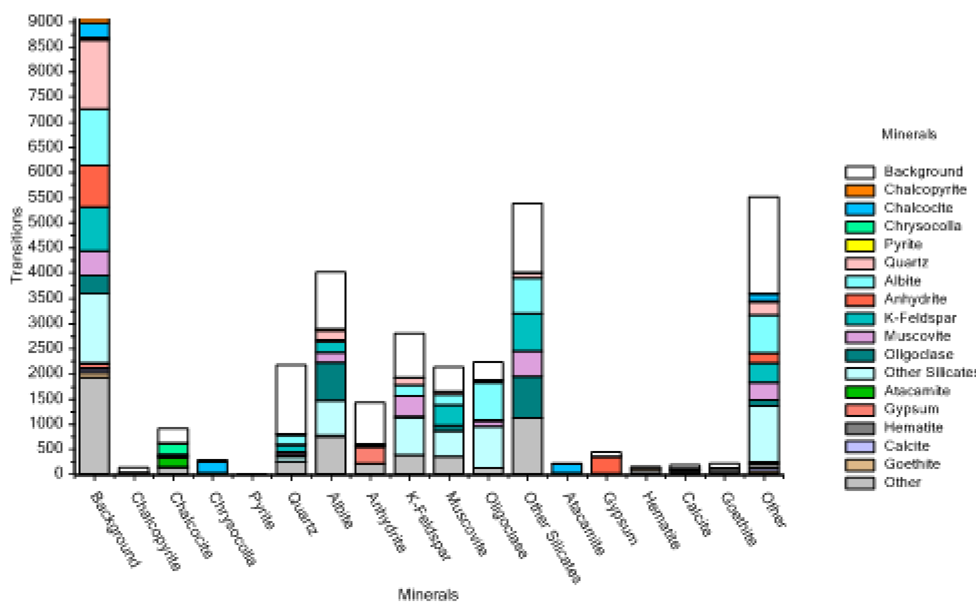



*Figura 35. Asociaciones de minerales, fracción de tamaño media.*

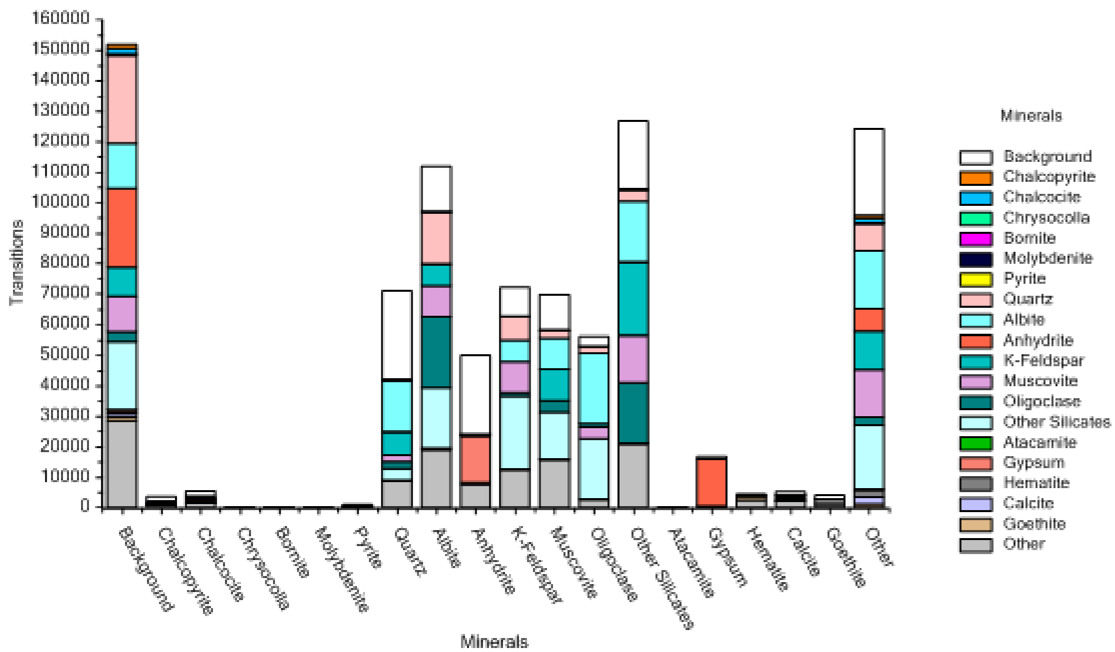



*Figura 36. Asociaciones de minerales, fracción de tamaño menor*.

La anhidrita presenta asociación con yeso, indicando su humectación parcial. Su alto grado de liberación y alto porcentaje dentro del mineral alimentado al proceso de lixiviación, indica una posible alteración producida por otro proceso.

Lo anterior se ve confirmado por la asociación de calcosina con crisocola y atacamita, particularmente en la fracción de tamaño intermedia. En las fracciones finas la calcopirita aparece asociada a calcosina y al igual que los restantes sulfuros de cobre, posee una mayor asociación con ganga.

Se adjuntan más detalles del proceso de caracterización del mineral en la sección de Anexos A.

### 4.2. Estimación Extracción de Cobre

Los resultados del análisis de la solución lixiviante que alimenta las columnas se muestran en la Tabla 20.

*Tabla 20. Resultados análisis de laboratorio solución lixiviante.*

| Muestra | $Cu^{2+}$ (g/L) | FeT (g/L) | $Fe^{2+}$(g/L) | $Cl^{-}$(g/L) | $H^{+}$ (g/L) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Solución Lixiviante** | 4,170 | 7,201 | 2,950 | 85,7 | 1,1 |

Teniendo estos resultados y posteriormente los resultados de los análisis de las muestras de salida de cada columna, se puede obtener la extracción acumulada de cobre. Los detalles de los análisis de estas muestras se presentan en la sección de Anexos B.

Se presentarán primero los resultados de la extracción global de cobre por el análisis de ripios, ya que a priori son los resultados más certeros, lo que se analizará en el análisis de error realizado en la Sección 4.6.1.

#### *4.2.1. Extracción de cobre por análisis de ripios*

A continuación en la Tabla 21 se presentan las masas finales húmedas, el porcentaje de humedad y la masa final seca de los ripios.

*Tabla 21. Masas finales húmedas y secas de ripios.*

| Columna | Masa Húmeda (kg) | Humedad (%) | Masa Seca (kg) |
|---|---|---|---|
| **1** | 11,91 | 7,7 | **10,99** |
| **2** | 11,97 | 7,7 | **11,05** |
| **3** | 11,57 | 7,7 | **10,68** |
| **4** | 11,11 | 7,7 | **10,25** |

La masa inicial de mineral cargada en cada columna, la ley inicial de cobre del mineral y las leyes finales de los ripios, para cada columna, se presentan en la Tabla 22.

*Tabla 22. Masas iniciales, ley inicial de mineral y leyes finales de ripios.*

| Columna | Masa Inicial (kg) | Ley Inicial (%) | Ley Ripios (%) |
|---|---|---|---|
| **1** | 11,17 | 0,356 | 0,217 |
| **2** | 11,41 | 0,356 | 0,215 |
| **3** | 10,91 | 0,356 | 0,185 |
| **4** | 10,82 | 0,356 | 0,225 |

Aplicando la fórmula de la Ecuación 28 (Sección 3.4.1.) para calcular las extracciones de cobre definitivas, se obtienen los resultados presentados en la Tabla 23.

*Tabla 23. Extracciones finales de Cu por análisis de ripios.*

| Columna | Extracción Final de Cu (%) |
|---|---|
| **1** | 40,0 |
| **2** | 41,5 |
| **3** | 49,1 |
| **4** | 40,1 |

Es importante señalar que no se muestra ningún resultado de la columna 5, ya que esta por requerimientos de la empresa siguió en funcionamiento. Por ende, no se tienen los ripios para enviar a análisis químico. Los resultados y análisis desde ahora en adelante serán presentados para las 4 columnas restantes. Se mostrarán los resultados de la columna 5 solo de los primeros 45 días de lixiviación, además de los resultados de las distintas variables medidas como pH, $E_h$ y conductividad, de manera de poder comparar los resultados con los de las otras columnas.

### *4.2.2. Extracción de cobre por balance de masa diario*

Para un período de 45 días de lixiviación para cada una de las columnas, los resultados obtenidos se presentan en la Figura 37.

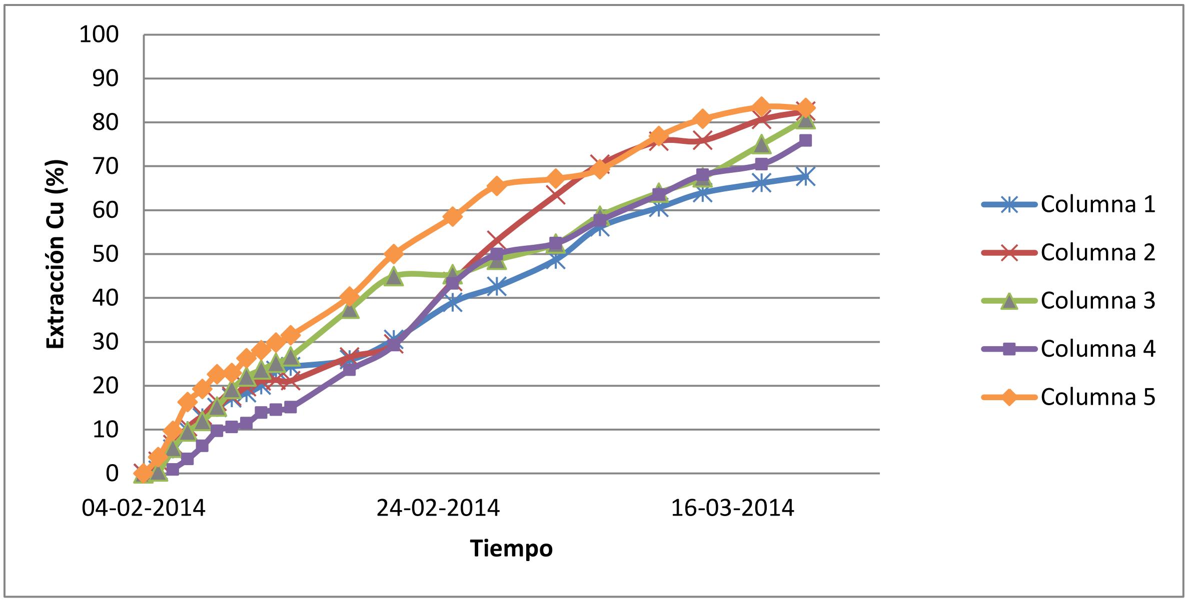



*Figura 37. Extracción de cobre acumulada por balance de masa diario*

Las extracciones obtenidas son altas y considerando la mineralogía presente en el sistema, distan de la realidad, por ende se verá la diferencia con el balance de masa con estimación de parámetros y se calculará el error a los resultados que sean más certeros, para luego comparar con la extracción de cobre por análisis de ripios y comparar también los errores asociados a cada método. Así se sabrá si alguna de estas extracciones se está sobreestimando o subestimando. De todas maneras se recuerda que, para este método de cálculo, durante los primeros días el protocolo no se realizó de la manera más eficiente, puesto que se acumuló solución de salida como se señaló en la Tabla 18, por ende los resultados están alterados.

*4.2.3. Extracción de cobre por balance de masa con estimación de parámetros*

Al igual que en el caso anterior, para un período de 45 días de lixiviación para cada una de las columnas, los resultados obtenidos se presentan en la Figura 38.

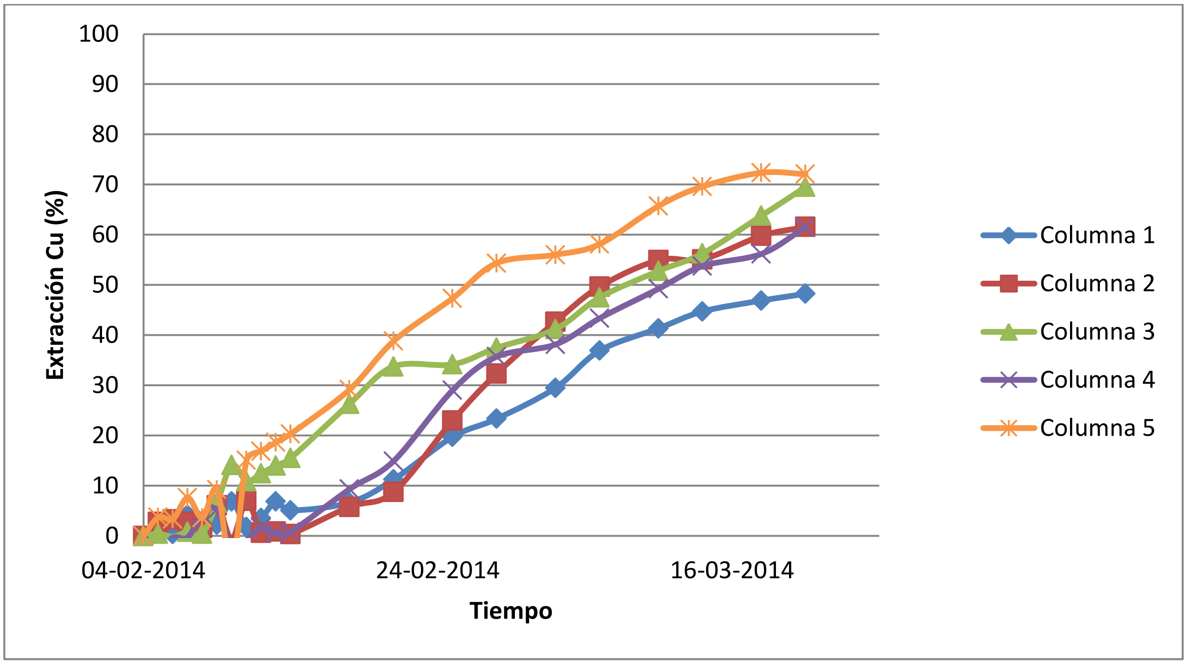



*Figura 38. Extracción de cobre acumulada por balance de masa con estimación de parámetros.*

Al comparar estos resultados con el caso anterior, se observa que la extracción disminuye en al menos 10 puntos, lo que comprueba la alta sensibilidad que tiene la eficiencia del proceso frente al manejo de datos.

La comparación gráfica para cada columna (balance diario v/s balance con estimación de parámetros) y las respectivas tablas con los valores diarios de las distintas variables (volumen, concentraciones, extracciones parciales, etc.), se presentan en la sección de Anexos B.

Se espera que el método de cálculo de extracción de cobre utilizando el análisis de ripios presente una variabilidad (error) menor, lo que permitiría corregir estas curvas. Lo anterior asume que el error de la extracción global es aplicable a cada punto de la cinética. Esto es que, la tendencia observada en cálculos preliminares de extracción se mantiene luego de la corrección.

## 4.3. Otros Análisis

### 4.3.1. *$E_h$*

A continuación se presenta la evolución del $E_h$ de las muestras obtenidas a lo largo del ciclo de lixiviación. El valor de esta variable en la solución lixiviante, junto con el valor de la conductividad y el pH, se presentan en la Tabla 24. En las Figuras 39 y 40, se presentan los valores de $E_h$ y conductividad, respectivamente:

*Tabla 24. pH, $E_h$ y conductividad solución lixiviante.*

| Variable Medida | Valor |
|---|---|
| pH | 1,64 |
| $E_h$ (mV) | 303 |
| Conductividad (µS/cm) | 93,4 |

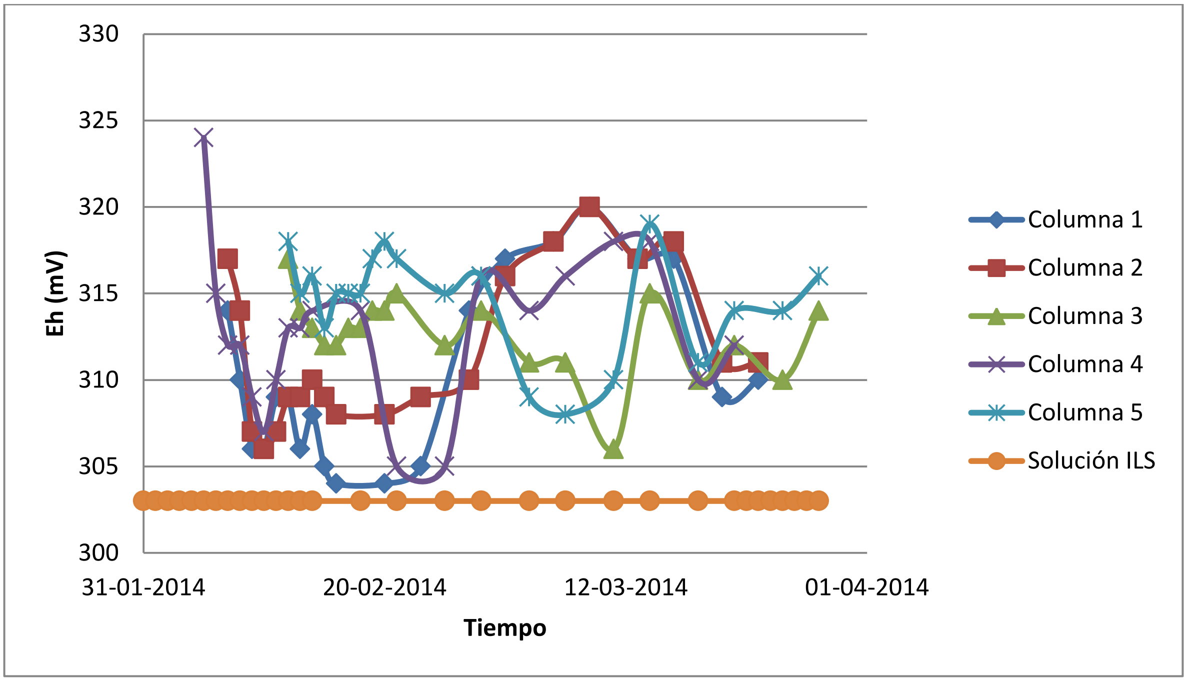



*Figura 39. $E_h$ v/s tiempo.*

Dada la poca variación que tiene el valor del $E_h$ en el ciclo de lixiviación (20 mV aproximadamente), es difícil relacionar el resultado con resultados del proceso (no revela mucha información con respecto a la extracción de cobre, que es lo que interesa), ya que la variación está dentro del rango de error del instrumento con el que se midió esta variable.

*4.3.2. Conductividad*

El valor inicial de la conductividad de la solución lixiviante se presentó en la Tabla 24 Gráficamente los valores a lo largo del proceso fueron los siguientes:

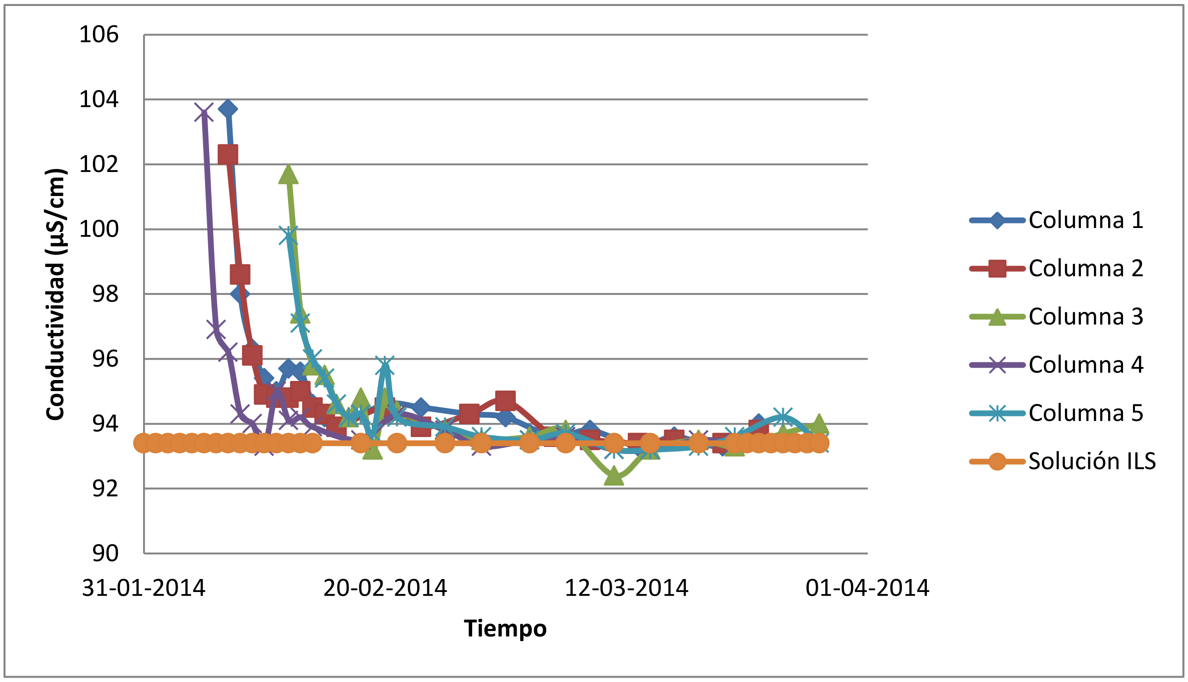



*Figura 40. Conductividad v/s tiempo.*

El interés al analizar estas variables ($E_h$, conductividad y posteriormente pH) es poder comparar los valores iniciales de la solución lixiviante con los que se obtienen en las mediciones a lo largo del proceso de lixiviación.

Al analizar la conductividad en el tiempo, se observa que los valores iniciales están sobre los 93,4 [µS/cm] de la solución lixiviante, debido a que existen más iones en el sistema, sin embargo al paso de tan solo 20 días ya se estabiliza el valor alrededor de los 93 [µS/cm]. Esto sugiere que la solución de salida de las columnas tiene prácticamente la misma concentración de iones que la solución lixiviante que las alimenta, en otras palabras, lo que sale es muy similar a lo que entra, por ende se puede concluir que no se está extrayendo una cantidad importante de cobre o de otros metales, es decir llega un punto en que se estanca la extracción. La extracción importante de cobre (y también de otros iones) ocurre durante el primer período de lixiviación, durante los primeros 20-30 días.

## 4.4. Consumo de ácido

### *4.4.1. Análisis pH*

Se presentan los resultados de las mediciones de pH durante los 45 días de lixiviación en la Figura 41.

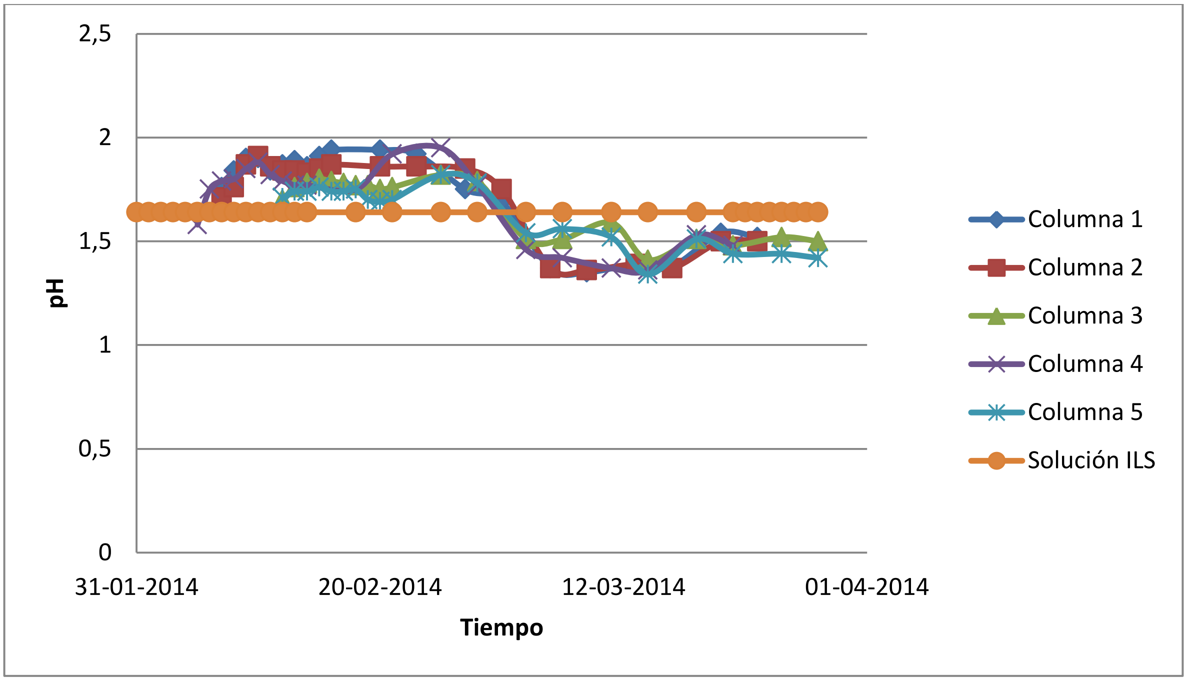



*Figura 41. pH v/s tiempo.*

Se puede observar que el pH tiene una subida inicial de 1,6 a valores cercanos a 2, probablemente debido a los iones metálicos que se extraen los primeros días (hierro, cobre, calcio, etc.) pero a lo largo de los 45 días vuelve a decaer llegando a valores similares al pH inicial de la solución lixiviante, lo que significa que no se extrae mucho más cobre y otros metales.

Además que el pH sea levemente mayor durante los primeros 20 a 30 días, señala que es probable que durante este período exista un consumo de ácido, y luego al decaer el pH, se podría decir que se está generando ácido.

*4.4.2. Análisis consumo de ácido*

Se utiliza la Ecuación 37 para realizar el balance del ácido, es decir, para ver cuánto ácido se consume o se genera por día:

$$\acute{A}cido\ consumido\ \left(H^{+}{}_{cons,i}\right) = V_{in,i} * C_{H^{+},in,i} - V_{out,i} * C_{H^{+},out,i}$$

Asumiendo que los flujos de entrada son iguales a los de salida, se tiene lo siguiente:

$$V_{out,i} \cong V_{in,i} \equiv V_i$$

Por lo que queda:

$$H^{+}{}_{cons} = V_i * (C_{H^{+},in,i} - C_{H^{+},out,i})$$

Los resultados diarios para cada una de las columnas se presentan a continuación en la Figura 42:

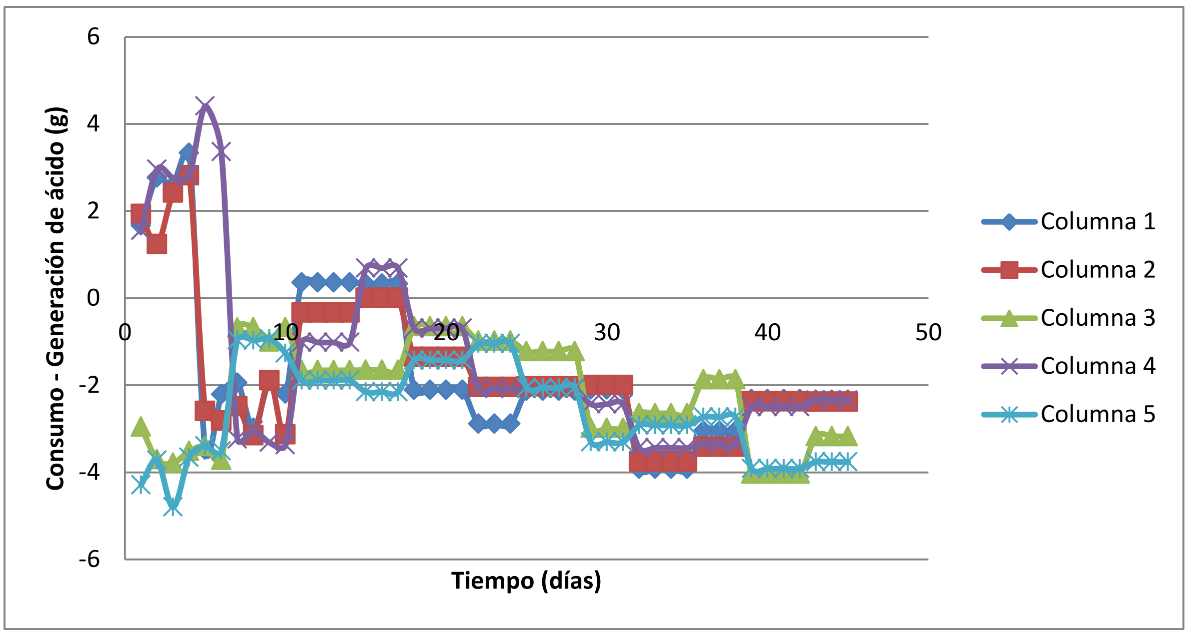



*Figura 42. Consumo - Generación de ácido en el tiempo.*

Este gráfico señala que existe un consumo de ácido los primeros 5 días, entre 2 y 4 gramos, para las columnas 1, 2 y 4, que son las que tuvieron menores tiempo de proceso aglomeración-curado. Este consumo se puede explicar ya que las especies minerales contenidas en la columna no han reaccionado antes de iniciar el riego con solución lixiviante, y una vez que este comienza, las especies comienzan a reaccionar (lixiviarse) y consumir ácido. Para las columnas 3 y 5, durante el mismo período, no se consume ácido

sino que se genera, tendencia que se mantiene a lo largo de los 45 días de lixiviación. Esto puede deberse a que como el tiempo de aglomeración-curado es mayor, los minerales comienzan a reaccionar antes de iniciar el riego con solución lixiviante, es decir, reaccionan en el tiempo de curado. Por ende una vez iniciado el riego, existe una menor proporción de minerales que reaccionan con el ácido, y son más los que no reaccionan, es decir se tiene una alta cantidad de ganga dentro de la columna que no reacciona con la solución lixiviante. Desde el día 10 al día 20, donde se tiene la formación de los primeros 2 compósitos para las columnas, se aprecia un consumo de ácido en las columnas 1, 2 y 4, que en realidad no es tal, ya que al ir formando los compósitos se va acumulando solución, por lo que algunos días se podría estar generando ácido y otros se podría estar consumiendo.

Se presenta ahora el gráfico con el consumo (o la generación) acumulado de ácido:

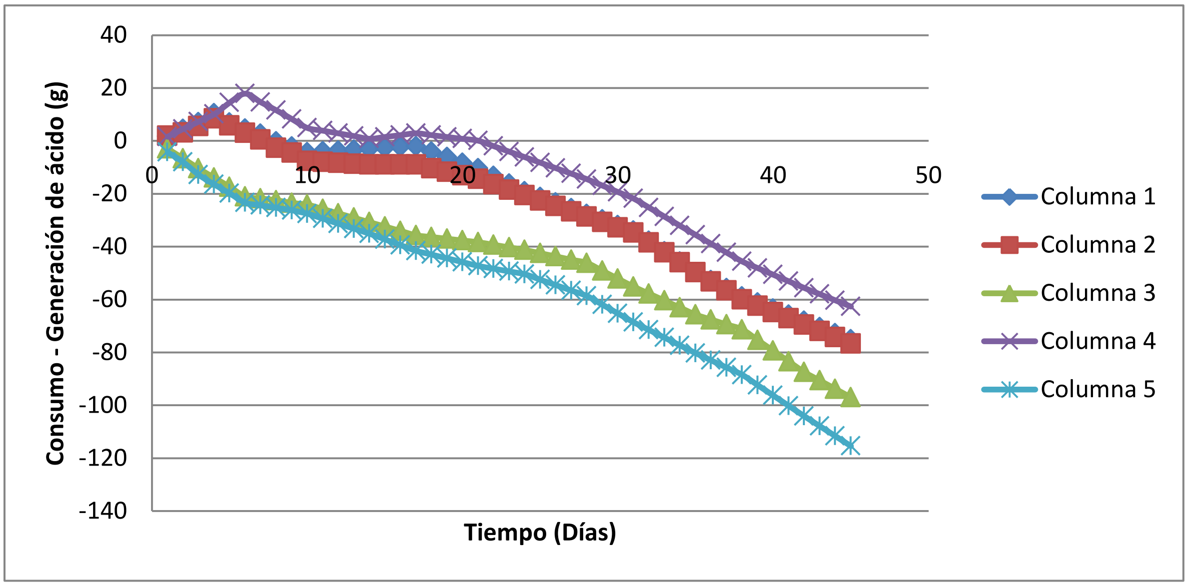



*Figura 43. Consumo-Generación de ácido, acumulado.*

La Figura 43 muestra que en general todas las columnas generan ácido hacia el final del proceso de lixiviación. Esto se da ya que todo el mineral y la ganga que podían reaccionar lo hicieron en los primeros días, y luego la mayoría del material que queda dentro de las columnas es material no reactivo, principalmente ganga no reactiva.

La generación de ácido tiene una tendencia lineal, aproximadamente se generan 2,3[g] ácido/día.

Otra posible explicación, es que en el sistema podrían ocurrir las siguientes reacciones [39, 40]:

$$1)\ S^0 + 4H_2O + 6Fe^{3+} \rightarrow {SO_4}^{2-} + 6Fe^{2+} + 8H^+ \qquad \Delta G = -57\ \left[\frac{kcal}{mol}\right]$$

$$2)\ Cu_2S + O_2 \rightarrow CuS + Cu^{2+} + H_2O \qquad \Delta G = -63\ \left[\frac{kcal}{mol}\right]$$

$$3)\ CuS + 4H_2O + 8Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + {HSO_4}^{-} + 8Fe^{2+} + 7H^+ \qquad \Delta G = -67\ \left[\frac{kcal}{mol}\right]$$

La reacción 3) no debiese ocurrir, según la literatura, por lo que es probable que la generación de ácido ($H^+$) provenga de la reacción 1) [40].

Otro antecedente importante, es que en el sistema existe cloruro, este elemento difunde en las estructuras de los materiales y hace que el $S^0$ sea susceptible de formar ${SO_4}^{2-}$, el cloro evita la estabilización del $S^0$. Se puede inferir que esta es una de las reacciones que provoque la generación de ácido, además de otras que puedan tener el mismo efecto.

Además, a partir de los resultados de la mineralogía se tiene que la ganga presenta un alto porcentaje en volumen de especies como cuarzo y silicatos que en principio no son grandes consumidores de ácido. En menor volumen se tienen la albita, anhidrita, yeso, muscovita, feldespato-K, oligoclasa; los cuales podrían eventualmente reaccionar con el ácido [41].

Estudiadas las razones de la generación de ácido, se procede a calcular el error en las estimaciones de consumo-generación de ácido, para esto se vuelve a la Ecuación 37, con el supuesto de que el volumen de entrada es igual al de salida:

$$ {H^+}_{cons} = V_i * (C_{H^+,in,i} - C_{H^+,out,i}) $$

A continuación se calcula la varianza de la diferencia entre la entrada y salida de ácido en el sistema:

$$ Var\ ({H^+}_{cons,i}) = \left(\frac{\partial {H^+}_{cons,i}}{\partial V_i}\right)^2 * Var(V_i) + \left(\frac{\partial {H^+}_{cons,i}}{\partial C_{H^+,in,i}}\right)^2 * Var(C_{H^+,in,i}) + \left(\frac{\partial {H^+}_{cons,i}}{C_{H^+,out,i}}\right)^2 * Var(C_{H^+,out,i}) $$

*Ecuación 42. Varianza consumo de ácido.*

Derivando con respecto a las variables correspondientes, queda lo siguiente:

$$\sigma^2\left(H^+{}_{cons,i}\right) = (C_{H^+,in,i} - C_{H^+,out,i})^2 * \sigma^2(V_i) + (V_i)^2 * \sigma^2\left(C_{H^+,in,i}\right) + (-V_i)^2 * \sigma^2\left(C_{H^+,out,i}\right)$$

*Ecuación 43. Desviación estándar consumo de ácido.*

Donde $\sigma^2$ es la desviación estándar.

Se tienen los valores de la desviación estándar para el volumen y las concentraciones de ácido:

$\sigma^2(V_i) = \pm 0{,}02\ L$
$\sigma^2\left(C_{H^+,out,i}\right) = \pm 5\%\ C_{H^+,out,i}.\ Error\ de\ laboratorio$
$\sigma^2\left(C_{H^+,in,i}\right) = \pm 5\%\ C_{H^+,in,i}.\ Error\ de\ laboratorio$

Con esto finalmente se tiene que el error total en la estimación del consumo de ácido es el siguiente para cada columna:

*Tabla 25. Error total consumo-generación de ácido.*

| Columna | Error Total (%) |
|---|---|
| **1** | 14,68 |
| **2** | 14,57 |
| **3** | 15,40 |
| **4** | 14,89 |
| **5** | 16,73 |

Como se aprecia en la tabla, el error es relativamente pequeño, por lo que las estimaciones se consideran válidas.

## 4.5. Cálculo de evaporación

Dada la alta sensibilidad de los resultados de extracción de cobre frente a pequeñas perturbaciones, se evaluó la evaporación de agua en el sistema. Esto se debe a que en el caso de existir un porcentaje importante de evaporación, se estima conveniente recalcular las extracciones de cobre considerando este factor.

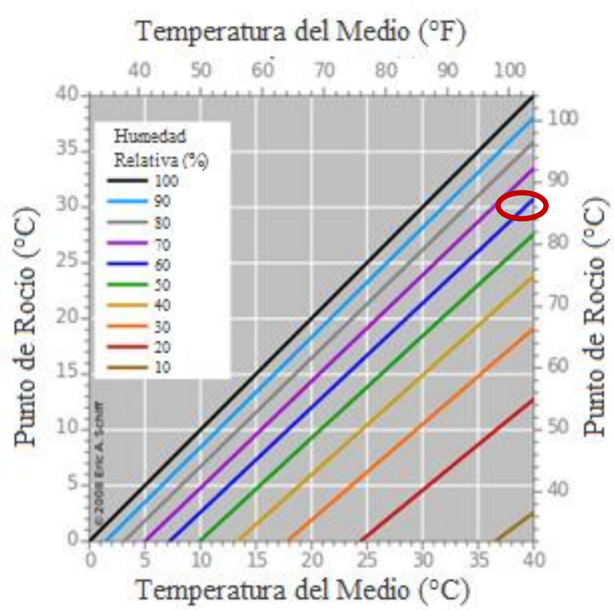
Con la Ecuación 41 se calcula la temperatura en el punto de rocío, tomando una humedad relativa (H) de un 60%, utilizando como referencia la estación meteorológica de la USACH [42] y una temperatura del medio de 40°C, que es la temperatura de las columnas (donde llega la solución lixiviante):

$$T_r = \sqrt[8]{\frac{H}{100}} * (112 + 0{,}9 * T) + (0{,}1 * T) - 112$$

$$= \sqrt[8]{\frac{60}{100}} * (112 + 0{,}9 * 40) + (0{,}1 * 40) - 112 = \mathbf{30{,}85°C}$$

*Ecuación 44. Cálculo temperatura de rocío.*

Se puede corroborar este valor con la Figura 30, con el punto de la temperatura de rocío señalado con un óvalo rojo:



Se procede a calcular las presiones parciales de vapor, según la Ecuación 40, de la Sección 3.6.

$$P_w(t) = \exp\left(\ln(611{,}2) + \left(\frac{17{,}62 * t}{243{,}12 + t}\right)\right)$$
$$= \exp\left(\ln(611{,}2) + \left(\frac{17{,}62 * 40}{243{,}12 + 40}\right)\right) = \mathbf{7367{,}46\ [Pa]}$$

$$P_d(t) = \exp\left(\ln(611{,}2) + \left(\frac{17{,}62 * t}{243{,}12 + t}\right)\right)$$
$$= \exp\left(\ln(611{,}2) + \left(\frac{17{,}62 * 30{,}85}{243{,}12 + 30{,}85}\right)\right) = \mathbf{4443{,}60\ [Pa]}$$

*Ecuación 45. Cálculo presiones parciales a temperatura de columna y temperatura de rocío, respectivamente.*

Entonces la tasa de evaporación, considerando los siguientes valores para la velocidad del viento, largo de la estructura y presión atmosférica, es la siguiente:

$V = 0{,}01\ \left[\frac{m}{s}\right]\ (Estación\ meteorológica\ USACH)$
$L = 1\ [m]\ (Largo\ columna)$
$P = 96500\ [Pa]\ (Estación\ meteorológica\ USACH)$

$$\dot{m} = (0{,}00407 * V^{0{,}8} * L^{-0{,}2} - 0{,}01107 * L^{-1}) * \frac{(P_w - P_d)}{P}$$

$$\dot{m} = (0{,}00407 * 0{,}01^{0{,}8} * 1^{-0{,}2} - 0{,}01107 * 1^{-1}) * \frac{(7367{,}46 - 4443{,}60)}{96500}$$
$$\dot{m} = 0{,}00033\ \left[\frac{kg}{m^2 * h}\right]$$

Dividiendo por la densidad de la solución (1,234 kg/$m^3$), transformando las horas a días y luego multiplicando por el área de la columna y convirtiendo $m^3$ a L, queda lo siguiente:

$$\dot{m} = \frac{0{,}00033\ \left[\frac{kg}{m^2 * h}\right]}{1{,}234\ \left[\frac{kg}{m^3}\right]} * 24\ \left[\frac{h}{día}\right] * \pi * \left(2 * 2{,}\frac{54}{100}\right)^2 [m^2] * 1000\ \left[\frac{L}{m^3}\right]$$
$$\boldsymbol{\dot{m} = 0{,}052\ \left[\frac{L}{día}\right]}$$

*Ecuación 46. Cálculo tasa de evaporación.*

Este valor es notoriamente bajo para la cantidad de solución lixiviante que se riega (3,5 litros por día aproximadamente), por lo que se desprecia el efecto de la evaporación y no es necesario hacer los cálculo de extracción de cobre considerando esta variable. Esta evaporación equivale a:

$$\%\boldsymbol{Evaporaci}ó\boldsymbol{n}\ \boldsymbol{m}á\boldsymbol{x} = \frac{\mathbf{0,052}\ \left[\frac{\boldsymbol{L}}{\boldsymbol{d}í\boldsymbol{a}}\right]}{\mathbf{3,5}\ \left[\frac{\boldsymbol{L}}{\boldsymbol{d}í\boldsymbol{a}}\right]} * \mathbf{100} = \mathbf{1,49}\%$$

*Ecuación 47. Porcentaje de evaporación máxima.*

## 4.6. Análisis de la sobreestimación de la extracción de cobre

### *4.6.1. Cálculo de Errores*

Antes de entrar en el desarrollo del modelo, se estimará el error asociado a la implementación del cálculo de la extracción de cobre, y se comparará el error del balance de masa con estimación de parámetros con el error asociado al cálculo según el análisis de los ripios.

La extracción de cobre se define como en la Ecuación 29 presentada anteriormente.

La variable $Cu_{inicial}$ es un dato de laboratorio y su error es bajo (5%). Entonces la diferencia está en el cálculo del cobre disuelto para el balance de masa con estimación de parámetros y en la extracción final para el análisis de ripios.

- Cálculo de Error Cu disuelto por balance de masa con estimación de parámetros:

$$Cu_{dis,i} = V_{out,i} \times [Cu^{2+}]_{out,i} - V_{in,i} \times [Cu^{2+}]_{in,i}$$

El volumen de solución lixiviante no se mide directamente, por lo que no se puede estimar el error de forma directa. Su valor se determina a partir de la medición de la masa y de la densidad. Entonces se obtiene la Ecuación 48.

$$Cu_{dis,i} = \frac{m_{out,i}}{\rho_{out,i}} * [Cu^{2+}]_{out,i} - \frac{m_{in,i}}{\rho_{in,i}} * [Cu^{2+}]_{in,i}$$

*Ecuación 48. Cobre disuelto en función de masas y densidades.*

Asumiendo que las masas de entrada y salida son iguales se obtiene la Ecuación 49.

$$m_{out,i} \cong m_{in,i} \equiv m_i$$

*Ecuación 49. Supuesto masas de entrada y salida iguales.*

$$Cu_{dis,i} = m_i * \left[\frac{[Cu^{2+}]_{out,i}}{\rho_{out,i}} - \frac{[Cu^{2+}]_{in,i}}{\rho_{in,i}}\right]$$

*Ecuación 50. Cobre disuelto para análisis de error.*

Entonces se calcula la varianza del cobre disuelto del día i como en la Ecuación 51.

$$Var\ (Cu_{dis,i}) = \left(\frac{\partial Cu_{dis,i}}{\partial m_i}\right)^2 * Var(m_i) + \left(\frac{\partial Cu_{dis,i}}{\partial [Cu^{2+}]_{out,i}}\right)^2 * Var([Cu^{2+}]_{out,i}) + \left(\frac{\partial Cu_{dis,i}}{\partial \rho_{out,i}}\right)^2 * Var(\rho_{out,i}) + \left(\frac{\partial Cu_{dis,i}}{\partial [Cu^{2+}]_{in,i}}\right)^2 * Var([Cu^{2+}]_{in,i}) + \left(\frac{\partial Cu_{dis,i}}{\partial \rho_{in,i}}\right)^2 * Var(\rho_{in,i})$$

*Ecuación 51. Varianza cobre disuelto.*

Por definición la varianza está relacionada con la desviación estándar según la Ecuación 52.

$$Var(x) = \sigma^2(x)$$

*Ecuación 52. Relación varianza con desviación estándar.*

Aplicando esto y derivando con respecto a las variables correspondientes, se obtiene la Ecuación 53.

$$\sigma^2(Cu_{dis,i}) = \left[\frac{[Cu^{2+}]_{out,i}}{\rho_{out,i}} - \frac{[Cu^{2+}]_{in,i}}{\rho_{in,i}}\right]^2 * \sigma^2(m_i) + \left(\frac{m_i}{\rho_{out,i}}\right)^2 * \sigma^2([Cu^{2+}]_{out,i}) + \left(\frac{-m_i * [Cu^{2+}]_{out,i}}{\rho_{out,i}{}^2}\right)^2 * \sigma^2(\rho_{out,i}) + \left(\frac{-m_i}{\rho_{in,i}}\right)^2 * \sigma^2([Cu^{2+}]_{in,i}) + \left(\frac{m_i * [Cu^{2+}]_{in,i}}{\rho_{in,i}{}^2}\right)^2 * \sigma^2(\rho_{in,i})$$

*Ecuación 53. Desviación estándar cobre disuelto.*

Los valores de las desviaciones estándar se muestran en la Tabla 26.

*Tabla 26. Desviaciones estándar componentes cobre disuelto.*

| Variable | Desviación Estándar | Procedencia Error |
|---|---|---|
| **Masa inicial** | ±0,02 kg | Error de balanza |
| **Concentración Cu entrada** | ±5% | Error de laboratorio |
| **Concentración Cu salida** | ±5% | Error de laboratorio |
| **Densidad** | ±0,03 $kg/m^3$ | Error uso densímetro |

Entonces el error total del cálculo del cobre disuelto, por balance de masa con estimación de parámetros para cada una de las 4 columnas, se muestra en la Tabla 27.

*Tabla 27. Error total cobre disuelto, por balance de masa con estimación de parámetros.*

| Columna | Error Total (%) |
|---|---|
| **1** | 45,296 |
| **2** | 49,287 |
| **3** | 49,919 |
| **4** | 52,170 |

- Cálculo de Error extracción de cobre por análisis de ripios:

En este caso el error se calcula sobre la extracción final de cobre, utilizando la Ecuación 28 sin considerar el porcentaje.

$$Extracción\ Cu = 1 - \frac{m_f * Ley_f}{m_i * Ley_i}$$

Al igual que para el caso del cobre disuelto día a día, se calcula la varianza con la Ecuación 54.

$$Var\ (Extracción\ Cu) = \left(\frac{\partial Extracción\ Cu}{\partial m_i}\right)^2 * Var(m_i) + \left(\frac{\partial Extracción\ Cu}{\partial Ley_i}\right)^2 * Var(Ley_i) + \left(\frac{\partial Extracción\ Cu}{\partial m_f}\right)^2 * Var(m_f) + \left(\frac{\partial Extracción\ Cu}{\partial Ley_f}\right)^2 * Var(Ley_f)$$

*Ecuación 54. Varianza extracción de cobre por análisis de ripios.*

$$\sigma^2(Extracción\ Cu) = \left[\frac{m_f * Ley_f}{Ley_i} * \frac{1}{{m_i}^2}\right]^2 * \sigma^2(m_i) + \left[\frac{m_f * Ley_f}{m_i} * \frac{1}{{Ley_i}^2}\right]^2 * \sigma^2(Ley_i) + \left(\frac{-Ley_f}{m_i * Ley_i}\right)^2 * \sigma^2(m_f) + \left(\frac{-m_f}{m_i * Ley_i}\right)^2 * \sigma^2(Ley_f)$$

*Ecuación 55. Desviación estándar extracción de cobre por análisis de ripios.*

Considerando los valores para las desviaciones estándar de la balanza y las leyes:

$$\sigma^2(m_i) = \pm 0{,}02\ kg = \sigma^2(m_f).\ Error\ de\ Balanza$$
$$\sigma^2(Ley_i) = \pm 5\%\ Ley_{i,f} = \sigma^2(Ley_f).\ Error\ de\ Laboratorio$$

El error total del cálculo de la extracción de cobre final, por análisis de ripios, para cada una de las columnas, se muestra en la Tabla 28.

*Tabla 28. Error total extracción de cobre, por análisis de ripios.*

| Columna | Error Total (%) |
|---|---|
| **1** | 0,042 |
| **2** | 0,041 |
| **3** | 0,036 |
| **4** | 0,042 |

Del análisis anterior se obtiene que el nivel de error involucrado en el balance de masa es lo suficientemente alto como para confundir las extracciones de cobre estimadas por ambos métodos, lo que se representa de mejor manera en la Figura 44.

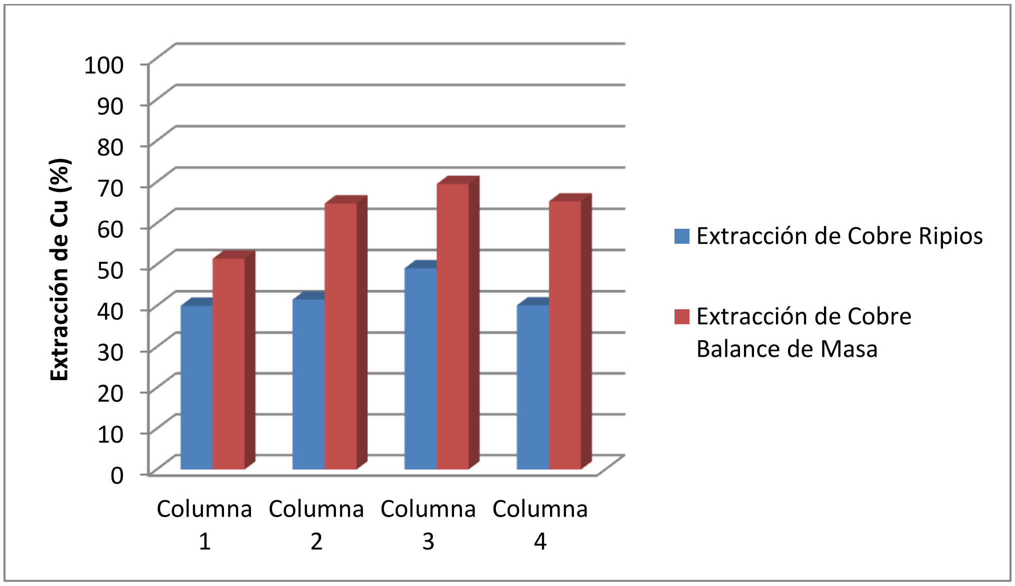



*Figura 44. Comparación extracciones de cobre por ripios y por balance de masa.*

Al comparar estos errores, es evidente que existe un error mucho mayor al momento de calcular el cobre disuelto. Por ende la diferencia en las extracciones con ambos métodos de cálculo se explica por la sobreestimación de la extracción de cobre por balance de masa con estimación de parámetros. En lo siguiente, para el desarrollo del modelo cinético estructural se procederá a corregir los valores de extracción mediante un factor simple que lleve los valores de extracción por balance de masa a aquellos determinados por el análisis de ripios que presenta menor error.

### *4.6.2. Desarrollo Modelo de Lixiviación*

Para la construcción del modelo cinético estructural que relacione la mineralogía con la cinética de lixiviación, lo primero que se debe realizar es calcular el factor de corrección que permite ajustar los valores de extracción de cobre obtenidos con la mejor metodología de cálculo. La Tabla 29 muestra las extracciones globales de cobre y el rango entre ellas.

*Tabla 29. Factor de corrección para extracción de cobre por balance de masa.*

| Columna | Extracción Cu Balance de Masa | Extracción Cu Ripios | Factor de Corrección |
|---|---|---|---|
| **1** | 51,448 | 40,011 | 51,448/40,011 = **1,286** |
| **2** | 64,797 | 41,521 | 64,797/41,521 = **1,561** |
| **3** | 69,527 | 49,133 | 69,527/49,133 = **1,415** |
| **4** | 65,272 | 40,101 | 65,272/40,101 = **1,628** |

La Figura 45 muestra las extracciones de cobre corregidas de cada columna de lixiviación. La tabla con el detalle se presenta en la sección de Anexos C.

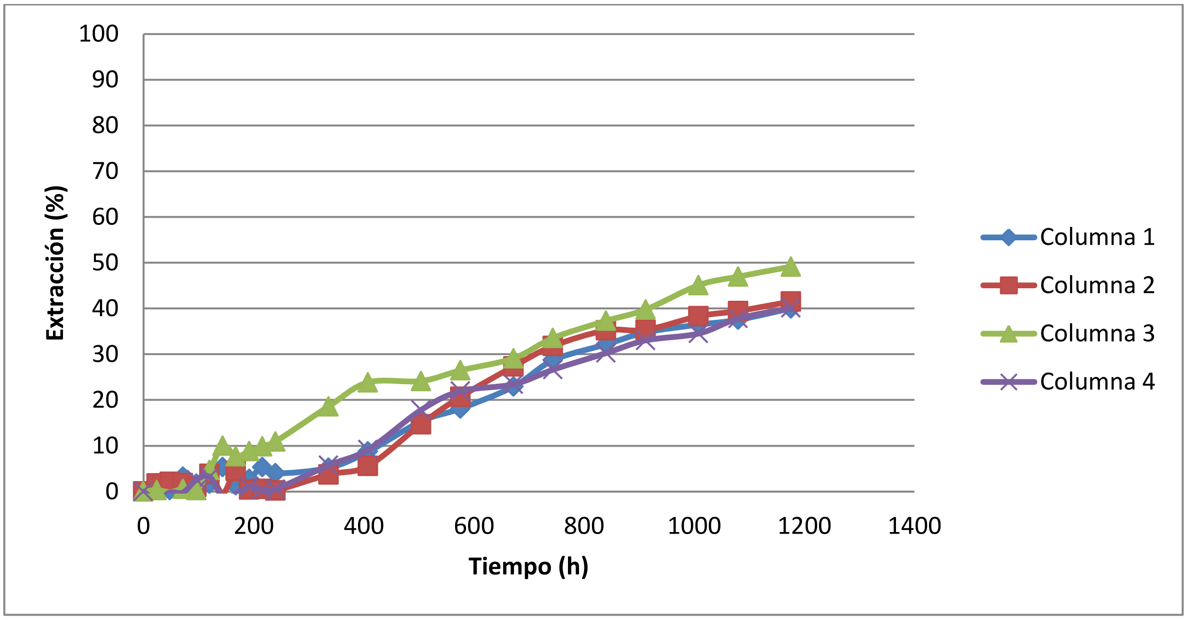



*Figura 45. Extracción de cobre corregida utilizando la razón de extracción de cobre final estimada por balance de masa y análisis de ripios.*

Es importante destacar que un supuesto fuerte detrás de la corrección es que todos los puntos de la cinética de extracción de cobre están sobreestimados en idéntica magnitud que la extracción de cobre final.

De esta manera se tiene una gráfica de la extracción de cobre acumulada a lo largo del proceso de lixiviación, con resultados más certeros, y no simplemente un valor de extracción final.

- Relación entre energía de reacción y mineralogía

El siguiente paso es aplicar el modelo del núcleo sin reaccionar y la metodología gráfica presentada en las Secciones 2.5.2 y 3.7. Se debe, sin embargo, determinar la expresión del modelo a utilizar. En la Sección 3.7 se mencionó que si el valor (absoluto) de las entalpías de las reacciones del sistema es mayor a 20 kJ/mol puede estar controlado por reacción química y si este es menor a 20 kJ/mol, su control es predominantemente por difusión. Las Tablas 30 y 31 muestran las entalpías de lixiviación de minerales sulfurados y oxidados de cobre.

*Tabla 30. Entalpía para reacciones de lixiviación de sulfuros de cobre [43].*

| Reacción | Entalpía $\left[\frac{kJ}{mol\ Cu}\right]$ |
|---|---|
| $CuS + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CuSO_4 + H_2O + S^0$ | $-198{,}267$ |
| $CuS + H_2SO_4 + 2Fe^{3+} \leftrightarrow CuSO_4 + 2Fe^{2+} + S^0 + 2H^+$ | $-6{,}3734$ |
| $Cu_2S + H_2SO_4 \rightarrow \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CuSO_4 + H_2O + CuS$ | $-215{,}965$ |
| $Cu_2S + H_2SO_4 + Fe^{3+} \leftrightarrow CuSO_4 + Fe^{2+} + CuS + 2H^+$ | $-29{,}2751$ |
| $CuFeS_2 + H_2SO_4 + 4Fe^{3+} \leftrightarrow CuSO_4 + 5Fe^{2+} + 2S^0 + 2H^+$ | $-39{,}361$ |

*Tabla 31. Entalpía para reacciones de lixiviación de óxidos de cobre [43].*

| Reacción | Entalpía $\left[\frac{kJ}{mol\ Cu}\right]$ |
|---|---|
| $CuO + H_2SO_4 \leftrightarrow CuSO_4 + H_2O$ | $-85{,}717$ |
| $Cu_2O + 2H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O$ | $-313{,}69$ |
| $Cu_2O + 2H_2SO_4 + Fe^{3+} \leftrightarrow 2CuSO_4 + Fe^{2+} + 2H_2O$ | $-354{,}29$ |
| $Cu(OH)_2 + H_2So_4 \leftrightarrow CuSO_4 + 2H_2O$ | $-371{,}142$ |
| $CuCO_3 + H_2SO_4 \leftrightarrow CuSO_4 + H_2O + CO_2$ | $-429{,}432$ |
| $Cu_3(SO_4)(OH)_4 + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 3CuSO_4 + 4H_2O$ | $-103{,}042$ |
| $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 + 3H_2SO_4 \leftrightarrow 4CuSO_4 + 6H_2O$ | $-1021{,}88$ |
| $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2 + 3H_2SO_4 \leftrightarrow 3CuSO_4 + 4H_2O + 2CO_2$ | $-1728{,}57$ |
| $Cu_2CO_3(OH)_2 + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2CuSO_4 + 3H_2O + CO_2$ | $-1120{,}46$ |

De las Tablas 30 y 31 se concluye que se trabajará con el modelo de núcleo sin reaccionar controlado por reacción química. Además las especies que predominan en el mineral son la calcosina y la calcopirita, por lo que no se tienen dudas que el control es por reacción química y no por difusión.

Para una cinética de lixiviación controlada por reacción química, F(α) se define como en la Ecuación 56.

$$F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$$

*Ecuación 56. F(α) para cinética de lixiviación controlada por reacción química.*

En esta ecuación el valor $\alpha$, representa la extracción parcial de algún día cualquiera “i”. Al aplicar esta ecuación a los datos, se obtiene la Figura 46.

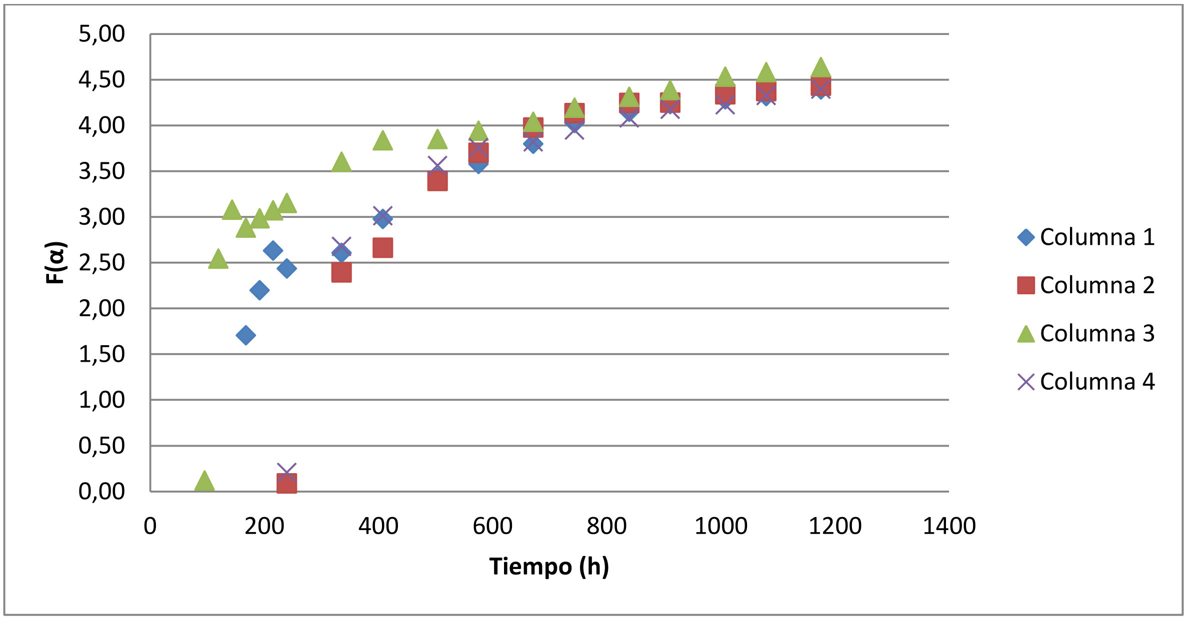



*Figura 46. F(α) v/s tiempo.*

Es importante señalar que se omiten los primeros puntos de cada una de las curvas cinéticas, donde aún no se obtiene solución de salida.

Se puede apreciar que el mineral de la columna 3 se lixivia más rápido durante la primera fracción de tiempo, luego le sigue el de la columna 1 y posteriormente con cinéticas similares se lixivian el mineral cargado en las columnas 2 y 4. Se observa que los valores de F(α) para cada una de las columnas estudiadas se confunden luego de 600 horas de proceso, independiente de las diferencias que hayan existido en el pretratamiento del mineral de cada columna. Es decir, es independiente del tiempo de aglomeración-curado que haya tenido el material presente en las columnas o de las cantidades de reactivos que se utilicen. Todas las columnas llegan a un mismo punto de extracción de cobre. El pretratamiento del material, afecta la cinética de extracción a tiempos iniciales. A mayor tiempo de proceso aglomeración-curado, más rápida es la cinética de lixiviación. Se puede inferir entonces, que la cinética de lixiviación está a largo plazo limitada por la mineralogía y la liberación de los minerales de cobre presentes.

### *4.6.3. Aplicación Modelo de Lixiviación*

Se aplicará el modelo de lixiviación a los resultados de extracción de cobre y mineralogía obtenidos, de manera independiente para cada columna. Se comparará y concluirá sobre si existe o no una relación directa entre la cinética de lixiviación y la mineralogía.

A cada una de las curvas de la Figura 46, se le aplicará una línea de tendencia, de manera de suavizar la curva de la mejor manera posible y así poder tener mejores resultados. La línea de tendencia hecha para cada curva corresponde a la media móvil con período 2 y se presenta en color negro. Luego se trazan tangentes a los puntos clave de cada una de las curvas, definidos a partir de cambios importantes de pendiente presentes en las curvas cinéticas.

Partiendo con la columna 1 se tiene la siguiente línea de tendencia con las curvas tangentes que indican la cinética de lixiviación:

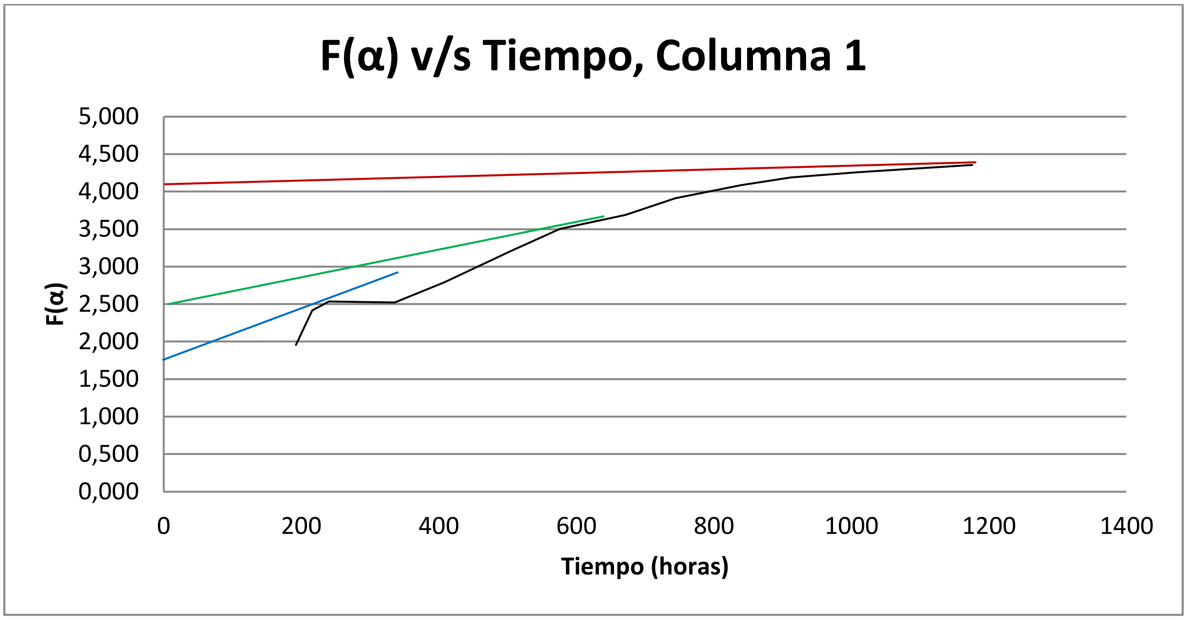



*Figura 47. Línea de tendencia F(α) v/s tiempo, columna 1.*

En este caso los valores de F(α) para las tangentes son:

F(α) = 4,1
F(α) = 2,5
F(α) = 1,75

Para estos valores de F(α), se obtienen los siguientes α, despejando de la ecuación:

$$F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$$

α = 30,79
α = 4,38
α = 1,42

Se aprecia que para un primer período cercano a las 200 horas, un 1,42% del mineral se lixivia extremadamente o rápido o bien se lixivió antes de comenzar el riego con la solución lixiviante, es decir, se lixivió en el período de aglomeración-curado. Un 4,38% se lixivia a una velocidad rápida-media en un período de 400 horas (aproximadamente). Por otro lado un 30,79% del mineral no se lixivia, y como se logra un 40,01% de extracción de cobre, se tiene que el porcentaje que se lixivia lento es:

$$\%\ Lixiviación\ lenta = 40{,}01\% - (1{,}42\% + 4{,}38\% + 30{,}79\%) = \mathbf{3{,}42}\%$$

Gráficamente se observan las cinéticas de lixiviación en la siguiente figura:

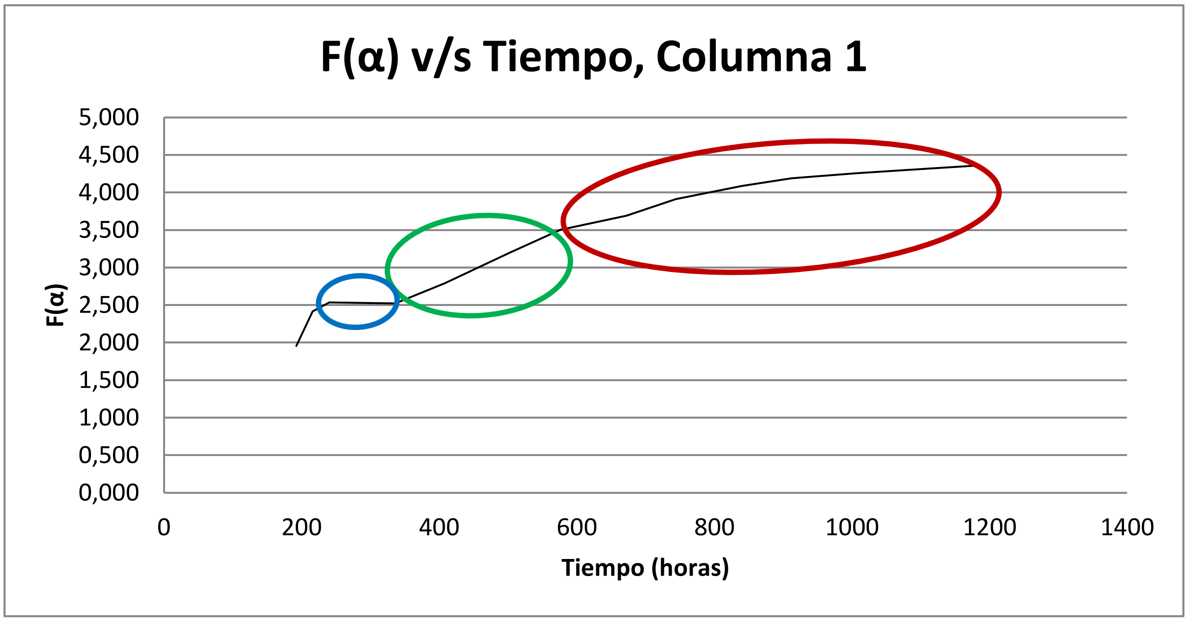



*Figura 48. Fracciones de lixiviación lenta, media y rápida, columna 1.*

El óvalo azul representa la fracción de mineral que se lixivia rápido, el verde la que se lixivia a velocidad media y el rojo la fracción que se lixivia lento. La parte de la curva que queda fuera, antes de las 200 horas, corresponde a tiempo de transporte, lo cual no necesariamente ocurre en todas las columnas.

Se procede de la misma manera para la columna 2, la línea de tendencia con las tangentes se presentan en la siguiente figura:

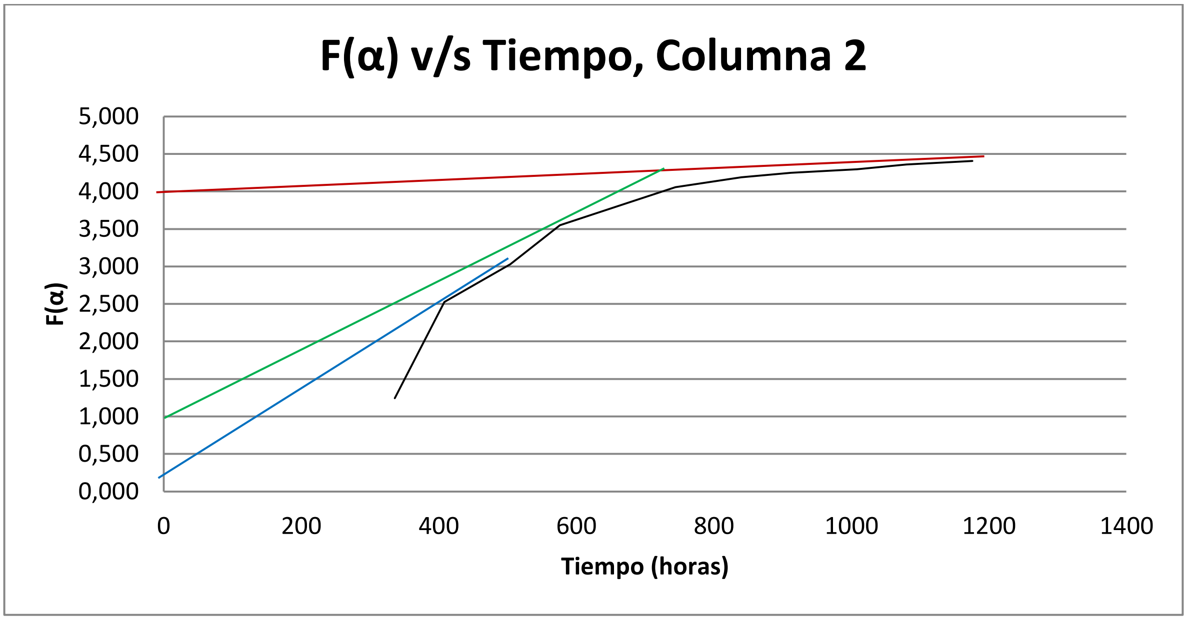



*Figura 49. Línea de tendencia F(α) v/s tiempo, columna 2.*

En este caso los valores de F(α) para las tangentes son:

F(α) = 4,0
F(α) = 1,0
F(α) = 0,2

Para estos valores de F(α), se obtienen los siguientes α, despejando de la ecuación:

$$F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$$

α = 28,0
α = 1,0
α = 0,45

Para la columna 2 se observa que primer período cerca de las 300 horas, un 0,45% del mineral se lixivia extremadamente o rápido o bien se lixivió antes de comenzar el riego con la solución lixiviante, es decir, se lixivió en el período de aglomeración-curado. Un 1,0% se lixivia a una velocidad rápida-media en un período corto de tiempo, de 200 horas (aproximadamente). Por otro lado un 28% no se lixivia, y como se logra un 41,52% de extracción de cobre, se tiene que el porcentaje que se lixivia lento es:

$$\%\ Lixiviación\ lenta = 41{,}52\% - (0{,}45\% + 1{,}0\% + 28{,}0\%) = \mathbf{12{,}07}\%$$

Gráficamente se observan las cinéticas de lixiviación en la siguiente figura:

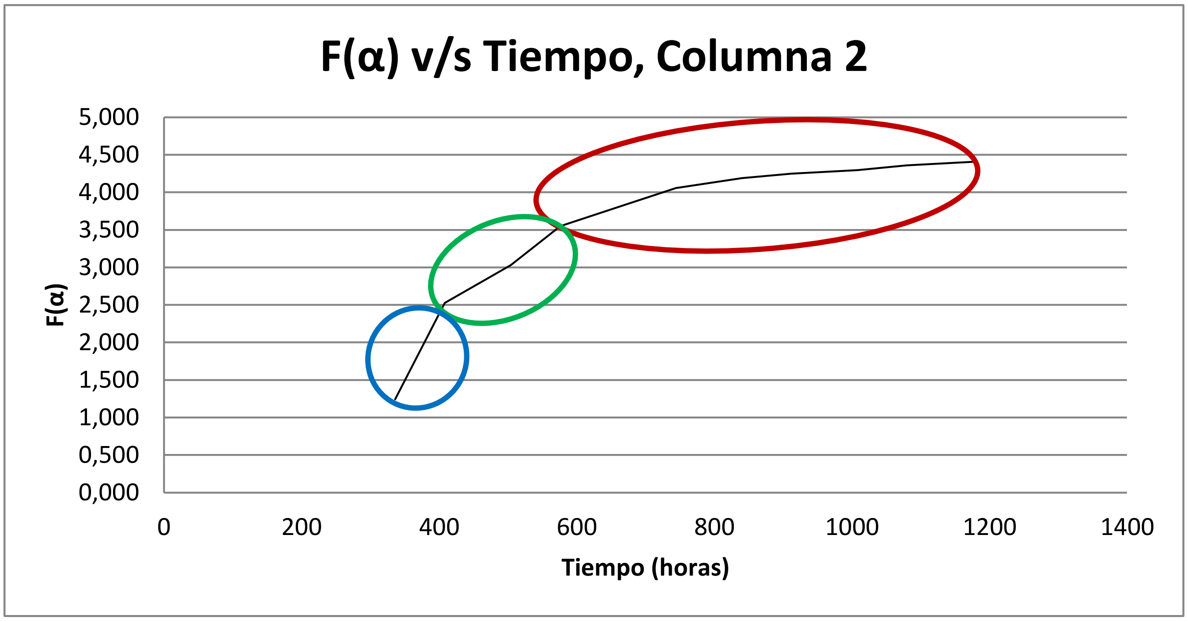



*Figura 50. Fracciones de lixiviación lenta, media y rápida, columna 2.*

El óvalo azul representa la fracción de mineral que se lixivia rápido, el verde la que se lixivia a velocidad media y el rojo la fracción que se lixivia lento.

Para la columna 3 se tiene la siguiente línea de tendencia:

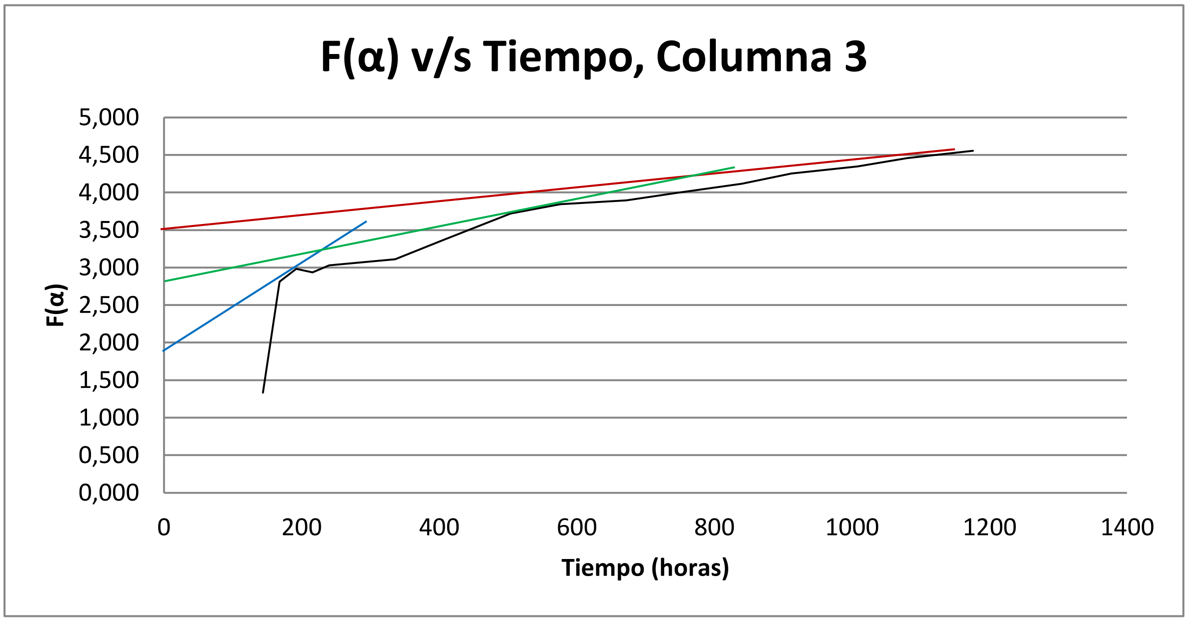



*Figura 51. Línea de tendencia F(α) v/s tiempo, columna 3.*

En este caso los valores de F(α) para las tangentes son:

F(α) = 3,5
F(α) = 2,8
F(α) = 1,9

Para estos valores de F(α), se obtienen los siguientes α, despejando de la ecuación:

$$F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$$

α = 16,63
α = 6,83
α = 1,73

Se realiza el mismo análisis que para los casos anteriores: en el primer período antes de las 200 horas, un 1,73% del mineral se lixivia extremadamente o rápido o bien se lixivió antes de comenzar el riego con la solución lixiviante, es decir, se lixivió en el período de aglomeración-curado. Un 6,83% se lixivia a una velocidad rápida-media en un período corto de tiempo, también 200 horas (aproximadamente). Por otro lado un 16,63% no se lixivia, y como se logra un 49,13% de extracción de cobre, se tiene que el porcentaje que se lixivia lento es:

$$\%\ Lixiviación\ lenta = 49{,}13\% - (1{,}73\% + 6{,}83\% + 16{,}63\%) = \mathbf{23{,}94}\%$$

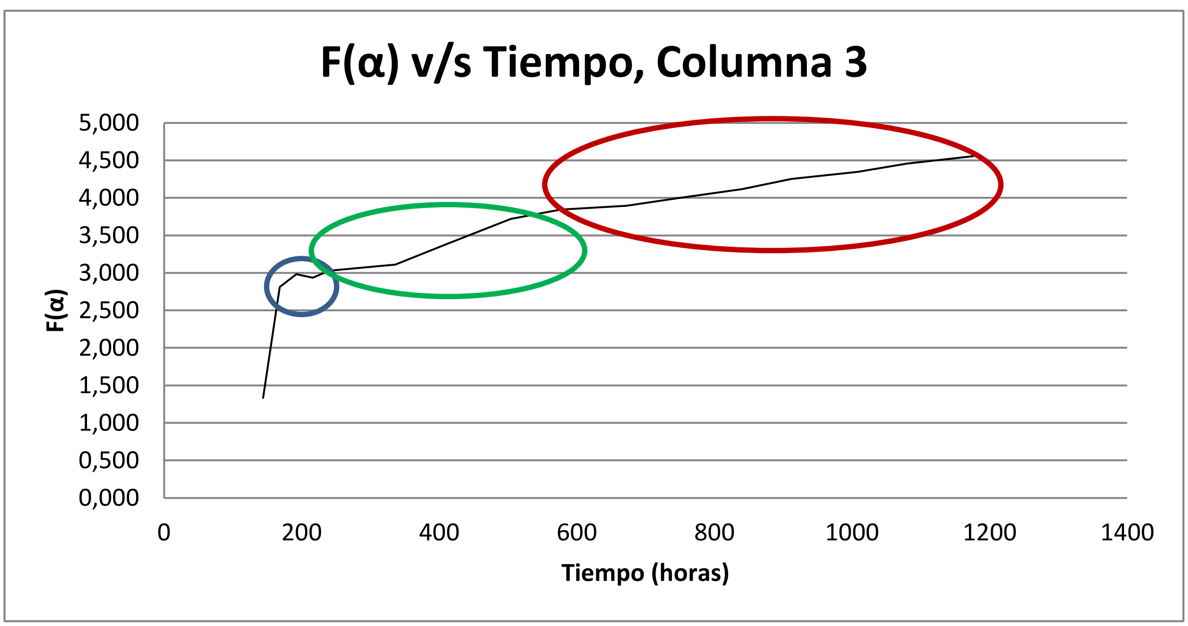



*Figura 52. Fracciones de Lixiviación lenta, rápida y media, columna 3.*

El óvalo azul representa la fracción de mineral que se lixivia rápido, el verde la que se lixivia a velocidad media y el rojo la fracción que se lixivia lento. La fracción de la curva que representa la lixiviación antes de las primeras 200 horas, se considera como tiempo de transporte.

Finalmente para la columna 4 se tiene lo siguiente:

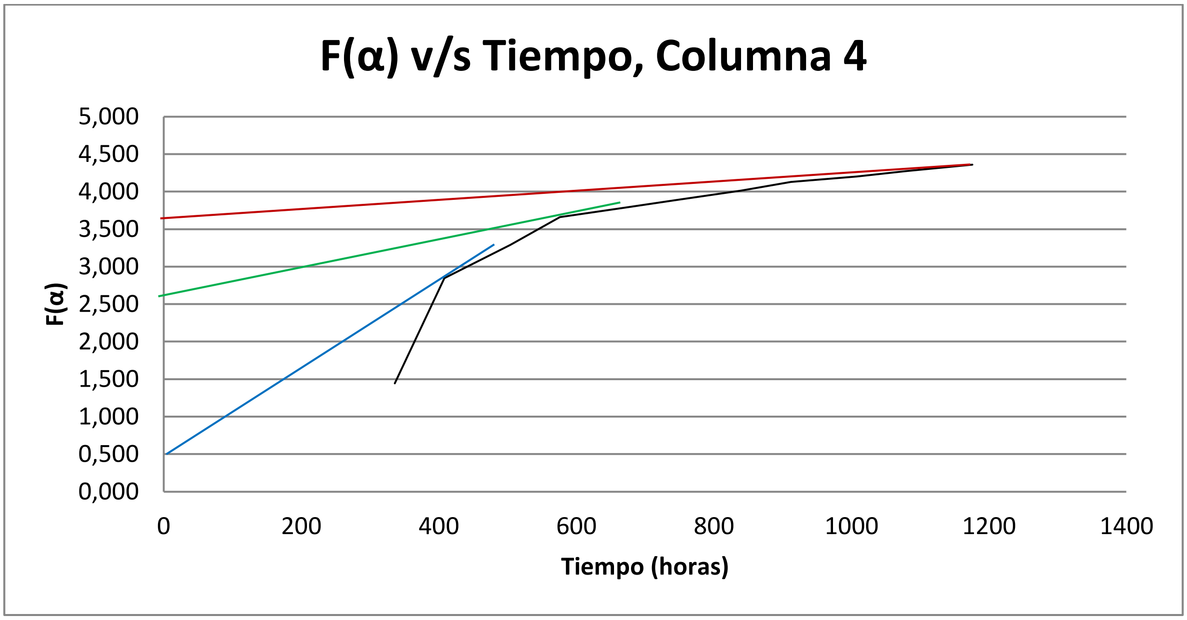



*Figura 53. Línea de tendencia F(α) v/s tiempo, columna 4.*

En este caso los valores de F(α) para las tangentes son:

F(α) = 3,6
F(α) = 2,6
F(α) = 0,5

Para estos valores de F(α), se obtienen los siguientes α, despejando de la ecuación:

$$F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$$

α = 18,58
α = 5,1
α = 0,88

Para la columna 4 se tiene que en el primer período, poco antes de las 400 horas, un 0,88% del mineral se lixivia extremadamente o rápido o bien se lixivió antes de comenzar el riego con la solución lixiviante, es decir, se lixivió en el período de aglomeración-curado. Un 5,1% se lixivia a velocidad media-rápida en un período corto

de 200 horas. Por otro lado un 18,58% no se lixivia, y como se logra un 40,10% de extracción de cobre, se tiene que el porcentaje que se lixivia lento es:

$$\%\ Lixiviación\ lenta = 40{,}10\% - (0{,}88\% + 5{,}1\% + 18{,}58\%) = \mathbf{15{,}54}\%$$

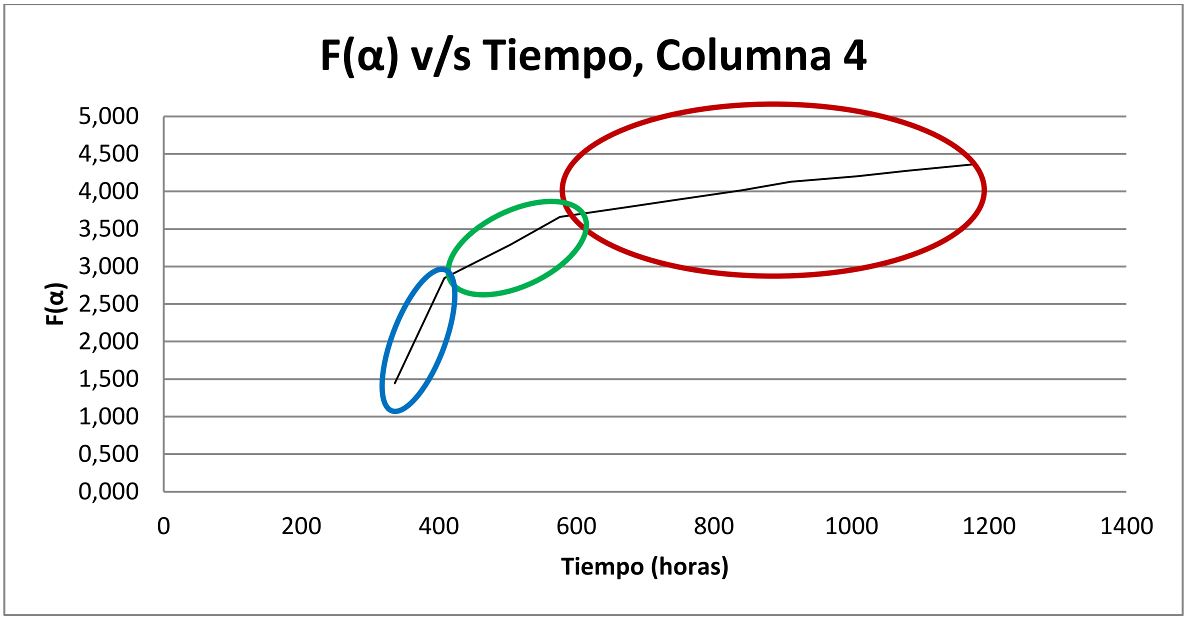



*Figura 54. Fracciones de lixiviación lenta, media y rápida, columna 4.*

Al igual que en los 3 casos anteriores, el óvalo azul representa la fracción de mineral que se lixivia rápido, el verde la que se lixivia a velocidad media y el rojo la fracción que se lixivia lento.

Se resumen los resultados de cinética de lixiviación para cada columna en la Tabla 32.

*Tabla 32. Cinéticas de lixiviación para todas las columnas.*

| Cinética de Lixiviación | Columna 1 | Columna 2 | Columna 3 | Columna 4 |
|---|---|---|---|---|
| **Rápida (%)** | 1,42 | 0,45 | 1,73 | 0,88 |
| **Media (%)** | 4,38 | 1,0 | 6,83 | 5,1 |
| **Lenta (%)** | 3,42 | 12,07 | 23,94 | 15,54 |
| **No se Lixivia (%)** | 30,79 | 28,0 | 16,63 | 18,58 |

Se puede concluir que estos porcentajes concuerdan con las extracciones de cobre finales en la mayoría de las columnas, ya que el porcentaje de extracción más alto se tiene en la columna 3 (cerca de 49%), lo que se condice con el bajo porcentaje de mineral que no

se lixivia (16,63%). Lo contrario ocurre para las columnas 1 y 2 que tienen extracciones menores de cobre, y su porcentaje de mineral no lixiviado es alto y cercano al 30%.

Los resultados también concuerdan con los tiempos del proceso aglomeración-curado, ya que la columna 3, que es la que presenta mayor tiempo de proceso, es la que presenta un mayor porcentaje de mineral que se lixivia rápido. Es probable que esto se deba a que el mineral se lixivia durante el tiempo de curado, antes de comenzar el riego con la solución lixiviante. Lo mismo ocurre con las columnas 1 y 4, ya que estas tienen tiempos de proceso menores a la columna 3 (y la 4 menor a la 1), por lo que los porcentajes de mineral que tienen una cinética de lixiviación rápida son menores a los de la columna 3.

Como se mencionó en la Sección 4.6.2 se puede concluir que el proceso aglomeración-curado afecta la extracción de cobre en las primeras horas de lixiviación solamente, siendo la mineralogía la que definirá los porcentajes de extracciones finales.

Para finalizar con la aplicación del modelo, se evaluará la relación existente entre la mineralogía del material original con la cinética de lixiviación. Lo primero que se debe hacer es calcular las masas de cada mineral de cobre para cada fracción de tamaño, esto se puede hacer teniendo los porcentajes en volumen de los minerales de cobre y sus respectivas densidades, lo que se muestra en la Tabla 33.

*Tabla 33. Volumen, densidad y masa de minerales de cobre.*

| Volumen (%) | | Muestra | | | | Masa (%) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Minerales** | **+4 #Ty** | **-4/+12 #Ty** | **-12 #Ty** | **Densidad ($g/cm^3$)** | **+4 #Ty** | **-4/+12 #Ty** | **-12 #Ty** |
| **Calcopirita** | 0,06 | 0,78 | 0,95 | **4,19** | 0,250 | 3,274 | 3,963 |
| **Calcosina** | 0,17 | 2,99 | 0,36 | **5,65** | 0,998 | 16,885 | 2,021 |
| **Crisocola** | 0,00 | 0,87 | 0,00 | **2,20** | 0,000 | 1,915 | 0,009 |
| **Bornita** | 0,00 | 0,00 | 0,02 | **5,10** | 0,021 | 0,000 | 0,102 |
| **Atacamita** | 0,00 | 1,27 | 0,01 | **3,80** | 0,000 | 4,845 | 0,039 |
| **Total** | **-** | **-** | **-** | **-** | **1,259** | **26,919** | **6,136** |

Ahora se calcula el porcentaje de cada mineral en cada fracción de tamaño, esto se hace simplemente dividiendo el % de masa de un mineral en alguna fracción de tamaño por el total de masa en esa misma fracción de tamaño y luego multiplicando por 100 (Tabla 34).

*Tabla 34. Porcentaje en masa de cada mineral por fracción de tamaño.*

| Masa (%) | Muestra | | |
|---|---|---|---|
| **Minerales** | **+4 #Ty** | **-4/+12 #Ty** | **-12 #Ty** |
| **Calcopirita** | 19,86 | 12,16 | 64,60 |
| **Calcosina** | 78,42 | 62,73 | 32,94 |
| **Crisocola** | 0,00 | 7,11 | 0,16 |
| **Bornita** | 1,72 | 0,00 | 1,66 |
| **Atacamita** | 0,00 | 18,00 | 0,64 |
| **Total** | **100,00** | **100,00** | **100,00** |

Considerando que las tres fracciones de tamaño tienen la misma cantidad de masa, entonces se calcula el porcentaje de masa de cada mineral en total. Esto se hace sumando la masa de la calcopirita por ejemplo para cada fracción de tamaño y luego se divide por tres. Se puede calcular el cobre (en porcentaje) que aporta cada mineral (Tabla 35).

*Tabla 35. Porcentaje de cobre de cada mineral en el sistema.*

| Mineral | %Mineral | % de Cu en Mineral | % de Cu Global |
|---|---|---|---|
| **Calcopirita** | 32,20 | 34,64 | **11,16** |
| **Calcosina** | 58,03 | 79,87 | **46,35** |
| **Crisocola** | 2,43 | 33,86 | **0,82** |
| **Bornita** | 1,13 | 63,33 | **0,72** |
| **Atacamita** | 6,21 | 59,51 | **3,70** |
| **Total** | **100,00** | - | - |

Teniendo la masa de cobre de cada mineral, y conociendo la liberación de estos, principalmente interesan las de calcosina y calcopirita que son las que aportan más cobre y es lo que se busca lixiviar, se puede analizar cuales minerales son los que se lixivian más rápido o lento. Se muestra la liberación de calcosina y calcopirita, para luego calcular un promedio y sumar las fracciones de liberación que interesan.

*Tabla 36. Promedio liberación calcosina.*

| % Masa Calcosina | Muestra | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Liberación Calcosina** | **+4 #Ty** | **-4/+12 #Ty** | **-12 #Ty** | **Promedio** |
| 80-100 | 19,51 | 17,78 | 3,47 | **13,59** |
| 60-80 | 21,95 | 4,47 | 5,40 | **10,61** |
| 40-60 | 17,07 | 64,91 | 4,67 | 28,88 |
| 20-40 | 9,76 | 2,06 | 13,57 | 8,46 |
| 0-20 | 31,71 | 10,78 | 72,90 | 38,46 |

*Tabla 37. Promedio liberación calcopirita.*

| % Masa Calcopirita | Muestra | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Liberación Calcopirita** | **+4 #Ty** | **-4/+12 #Ty** | **-12 #Ty** | **Promedio** |
| **80-100** | 14,29 | 34,63 | 51,80 | **33,57** |
| **60-80** | 57,14 | 56,63 | 20,07 | **44,61** |
| **40-60** | 0,00 | 0,00 | 7,38 | 2,46 |
| **20-40** | 28,57 | 0,44 | 4,32 | 11,11 |
| **0-20** | 0,00 | 8,30 | 16,43 | 8,24 |

Como se puede observar en las Tablas 36 y 37 se destacan los promedios de las liberaciones en los rangos 60-80% y 80-100%, ya que sobre 60% se considera que el mineral está liberado. Entonces se suman estos valores y se obtiene la liberación del mineral. Para la calcosina este valor es 24,19% y para la calcopirita es 78,19%.

Teniendo ahora el porcentaje de cobre de cada mineral, la liberación del mismo, y las distintas cinéticas de lixiviación, se pueden relacionar de la siguiente manera:

*Tabla 38. Resumen porcentaje de cobre y liberación de minerales.*

| Mineral | Fórmula química | % de Cu | % Liberación |
|---|---|---|---|
| **Calcosina** | $Cu_2S$ | 46,35 | 24,19 |
| **Calcopirita** | $CuFeS_2$ | 11,16 | 78,19 |
| **Bornita** | $Cu_5FeS_4$ | 0,72 | - |
| **Atacamita** | $Cu_2Cl(OH)_3$ | 3,70 | - |
| **Crisocola** | $(Cu,Al)_4H_4(OH)_8Si_4O_{10*}nH_2O$ | 0,82 | - |

A continuación se presentan los distintos valores de alfa que representan los porcentajes del mineral que se lixivian a distintas velocidades, para cada una de las columnas, es similar a la Tabla 32, pero sin las fracciones que no se lixivian.

*Tabla 39. Resumen cinética de lixiviación para cada columna.*

| | Columna 1 | Columna 2 | Columna 3 | Columna 4 |
|---|---|---|---|---|
| **$\alpha_1$ (rápida)** | 1,42 | 0,45 | 1,73 | 0,88 |
| **$\alpha_2$ (media)** | 4,38 | 1,0 | 6,83 | 5,1 |
| **$\alpha_3$ (lenta)** | 3,42 | 12,07 | 23,94 | 15,54 |

Analizando los valores de la Tabla 38 junto con los de la Tabla 39 se puede observar que el mineral que principalmente se lixivia es la calcopirita, ya que está más liberada que la calcosina. Es probable que esta se lixivie a una velocidad media o lenta, ya que los mayores porcentajes de extracción se logran a estas velocidades.

La calcosina si bien representa un poco menos de la mitad del total de cobre del sistema, no se encuentra totalmente liberada, por lo que el porcentaje de cobre que se obtiene al lixiviar este mineral será bajo y es probable que dada la alta cantidad del mineral que se tiene en las columnas, se lixivie cierto porcentaje, pero a velocidad menor o lenta.

La bornita por otro lado, presenta cobre en un porcentaje bastante bajo, y al ser un sulfuro primario se puede considerar que su lixiviación no es rápida y esté asociada a las extracciones de $\alpha_3$.

Finalmente con respecto a los óxidos de cobre, se estima que las extracciones de cobre provienen principalmente de la atacamita, ya que el cobre está presente en una mayor cantidad en este mineral, en comparación a la crisocola, que posee menos de un 1% de cobre en masa. Es probable que estos óxidos representen la cinética de lixiviación rápida dados los bajos porcentajes de extracción que se tienen, es decir, están reflejados por $\alpha_1$ y se lixivian durante los primeros días (semanas) de prueba.

La Tabla 40 resume los resultados del modelo aplicado a la mineralogía de manera cualitativa. Se concluye que es posible determinar componentes de lixiviación y asociarlos a la mineralogía. La cinética de lixiviación asociada a componentes rápidos se dificulta en la primera parte de las curvas de lixiviación, ya que tienen una componente relacionada con el transporte que no fue analizada en detalle en este trabajo.

*Tabla 40. Modelo de lixiviación relacionado con la mineralogía inicial.*

| **Cinética de Lixiviación** | **Sulfuros de Cobre** | | | **Óxidos de Cobre** | |
|---|---|---|---|---|---|
| | **Calcosina** | **Calcopirita** | **Bornita** | **Atacamita** | **Crisocola** |
| **$\alpha_1$ (rápida)** | No | No | No | Si | Si |
| **$\alpha_2$ (media)** | Probable | Probable | Probable | No | No |
| **$\alpha_3$ (lenta)** | Si | Si | Probable | No | No |

## 4.7. Análisis crítico protocolo de lixiviación CuproChlor®

### *4.7.1. Especiación del sistema $Cu^{2+}$ - $Cu^{+}$ - $Fe^{3+}$ - $Fe^{2+}$- $Cl^{-}$*

Se utilizó el software ChemEQL para simular las reacciones, ver tanto las constantes de formación como también las concentraciones de equilibrio de los productos, y ver como varía la concentración de los complejos de Cu-Cl y Fe-Cl a medida que se varía el pH. En la sección de Anexos D se explica de manera simplificada el funcionamiento de este software.

En el sistema se tienen los siguientes iones: $Ca^{2+}$, $Cu^{+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Cl^{-}$, $SO_4^{2-}$, $OH^{-}$ y $H^{+}$. Las constantes de formación de los distintos compuestos que se pueden generar debido a estos iones, junto con las concentraciones de los mismos (todos estos valores entregados por el software), se presentan en la sección de Anexos D.

Las concentraciones iniciales de los iones que están presentes en el sistema (inputs) son las que se presentan en la Tabla 41.

*Tabla 41. Concentraciones iniciales al simular con software ChemEQL.*

| Ión | Concentración (mol/L) |
|---|---|
| **$Ca^{2+}$** | 0,0058 |
| **$Cu^{+}$** | 0,001 |
| **$Cu^{2+}$** | 0,071 |
| **$Fe^{2+}$** | 0,053 |
| **$Fe^{3+}$** | 0,076 |
| **$Cl^{-}$** | 2,4 |
| **$SO_4^{2-}$** | 0,012 |
| **$H^{+}$ (pH=1,6)** | 0,025 |

En la interfaz del programa se ven de la siguiente manera:

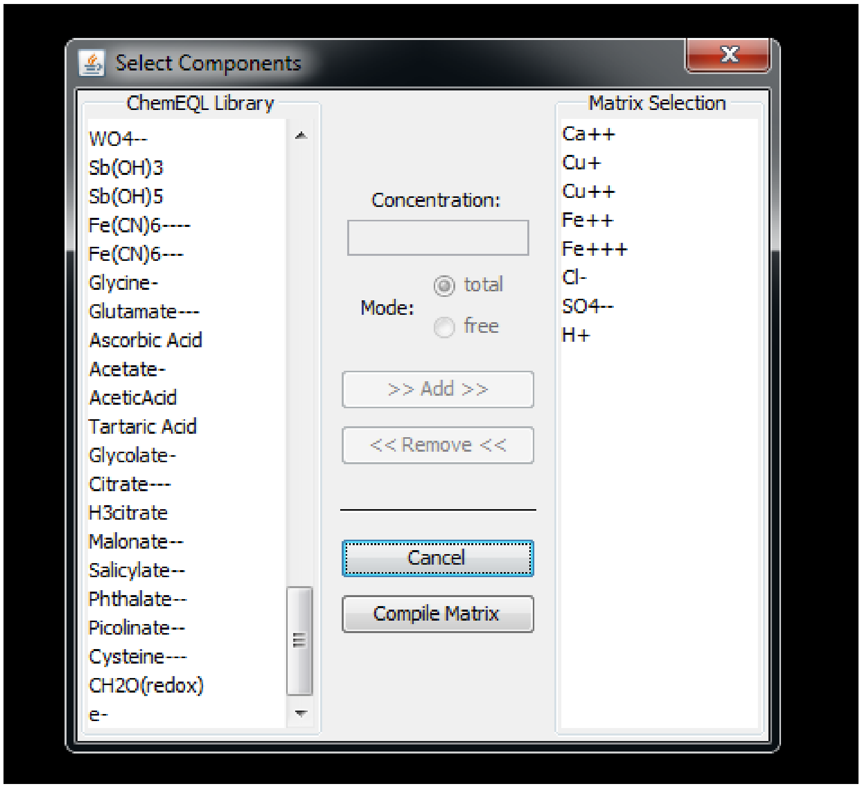


*Figura 55. Inputs ingresados en el software ChemEQL.*

Luego de ingresar los datos de entrada, se pueden hacer distintas simulaciones. En este caso se verá la variación de la concentración de los complejos que podrían formarse en el sistema, a medida que se varía el pH. Las concentraciones utilizadas de cloruro en los experimentos aumenta significativamente la fuerza iónica en el sistema. El software solo permite llegar a fuerzas iónicas de 0,5M utilizando la corrección de Davies. Para obtener una indicación sobre el comportamiento de las soluciones, se realizarán estudios variando la concentración de cloruro en solución hasta fuerzas iónicas de 0,5M y se concluirá sobre la tendencia que siguen las concentraciones de los diferentes iones presentes al continuar aumentando la concentración. Por un tema académico, se estudiará el impacto que tiene la inclusión de estas correcciones debido al aumento en la fuerza iónica.

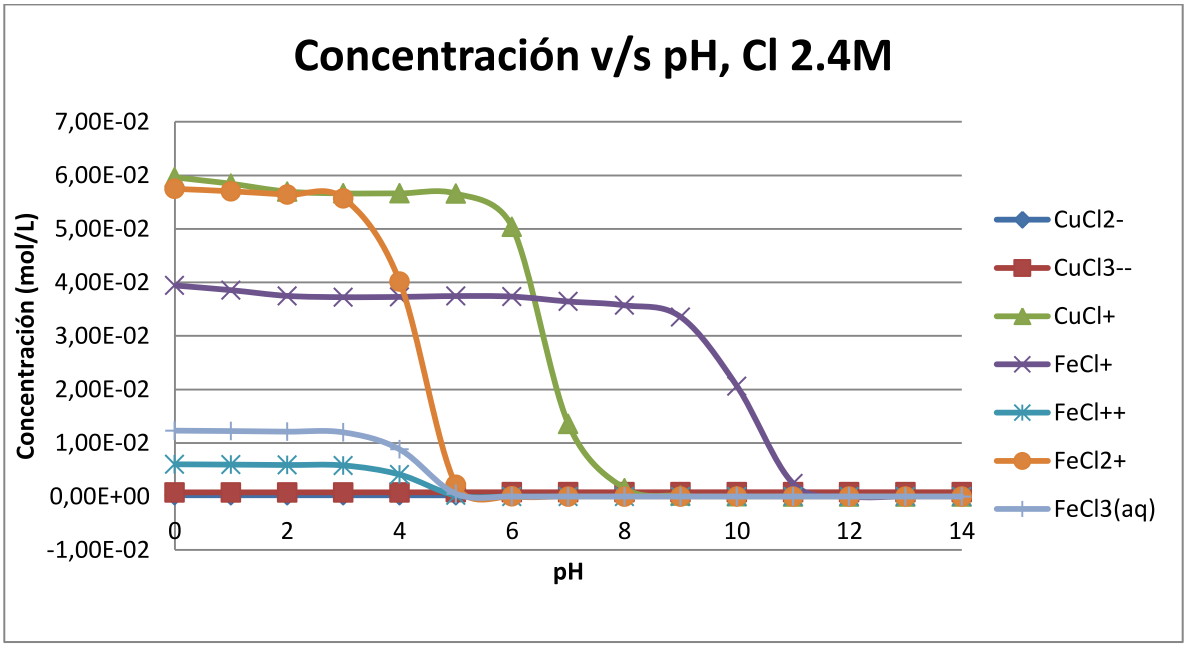



*Figura 56. Concentración v/s pH para compuestos Cu-Cl y Fe-Cl, para una concentración inicial de cloro de 2.4M.*

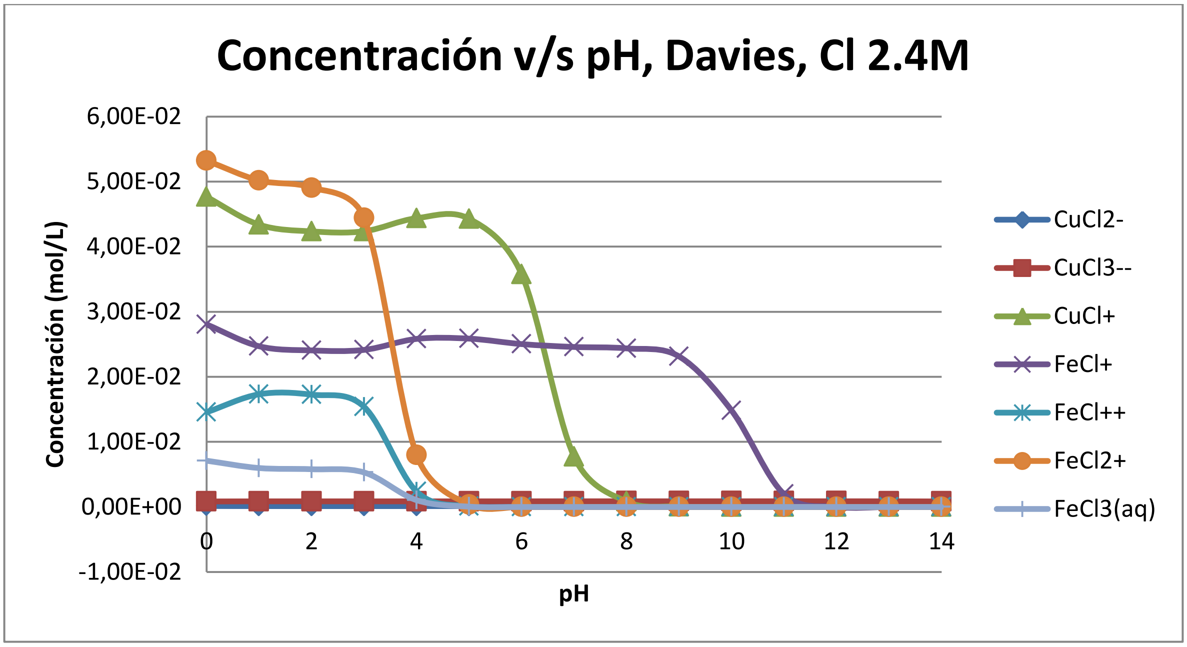



*Figura 57. Concentración v/s pH para compuestos Cu-Cl y Fe-Cl, para una concentración inicial de cloro de 2.4M, con corrección según aproximación de Davies.*

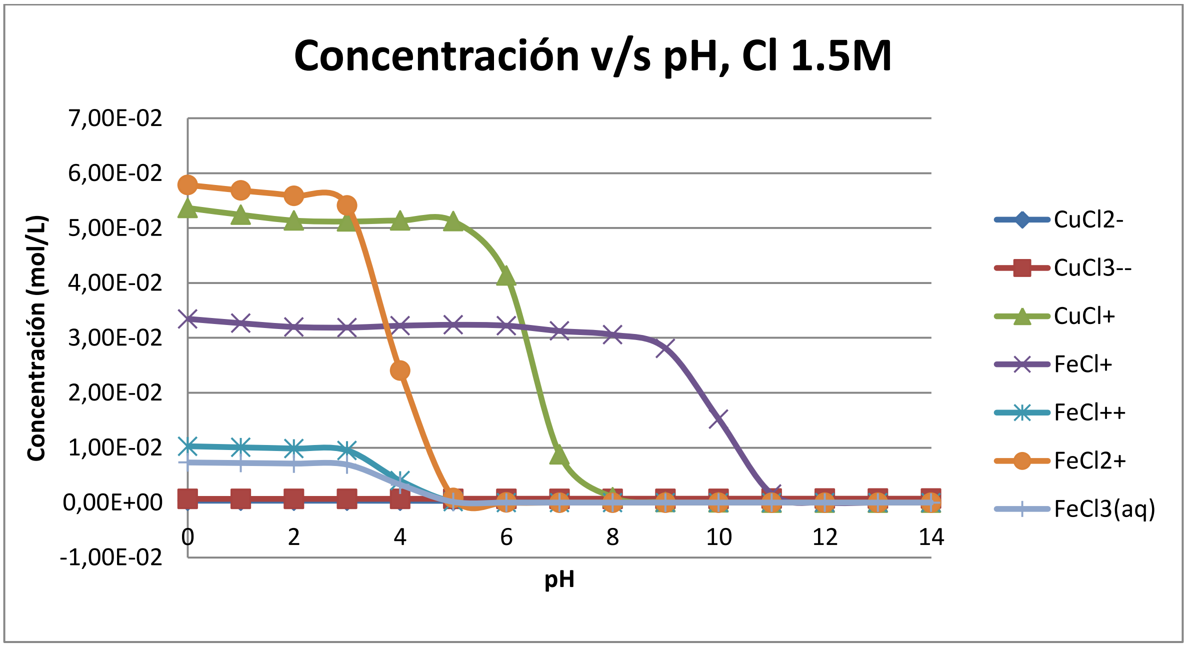



*Figura 58. Concentración v/s pH para compuestos Cu-Cl y Fe-Cl, para una concentración inicial de cloro de 1.5M.*

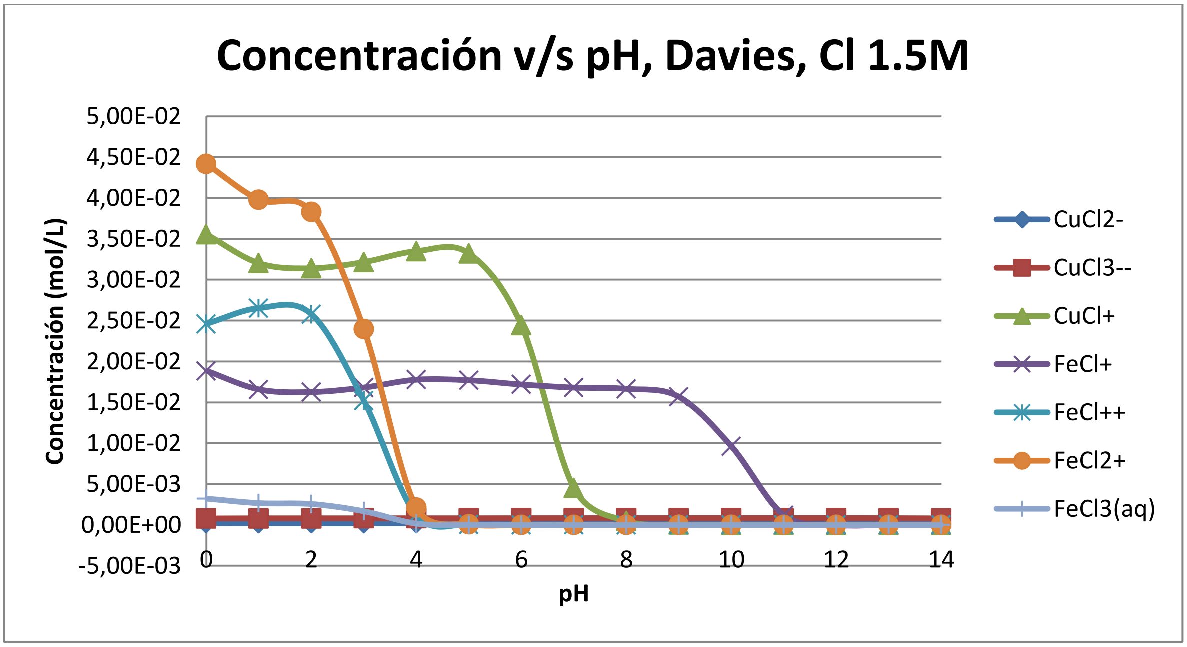



*Figura 59. Concentración v/s pH para compuestos Cu-Cl y Fe-Cl, para una concentración inicial de cloro de 1.5M, con corrección según aproximación de Davies.*

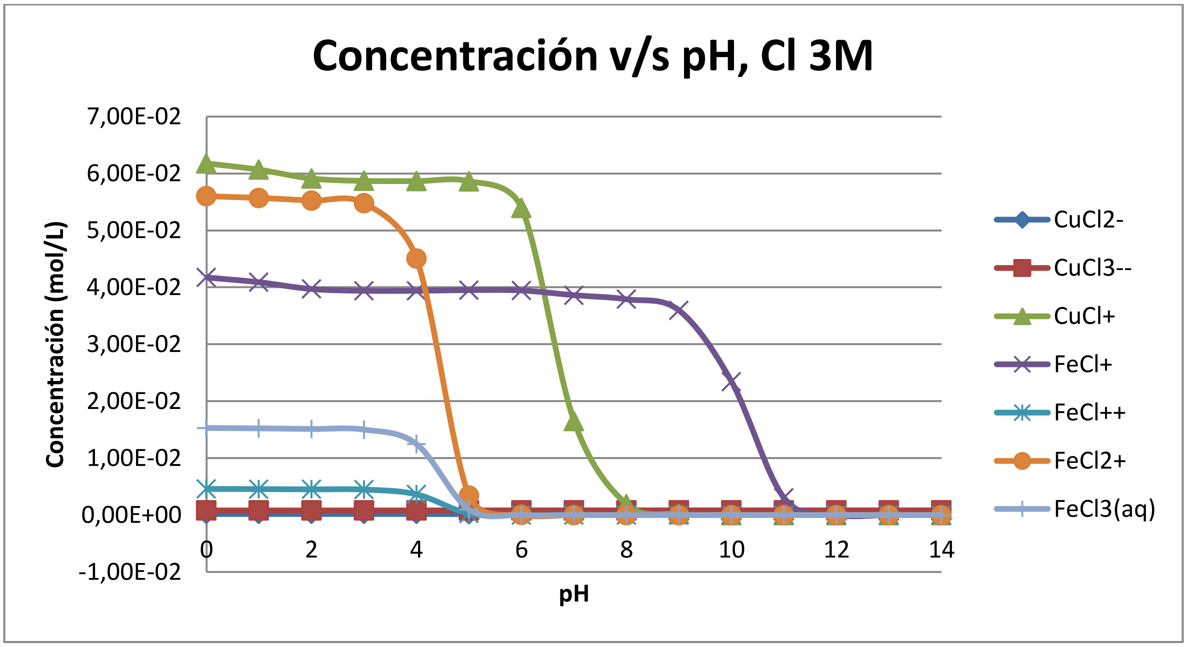



*Figura 60. Concentración v/s pH para compuestos Cu-Cl y Fe-Cl, para una concentración inicial de cloro de 3M.*

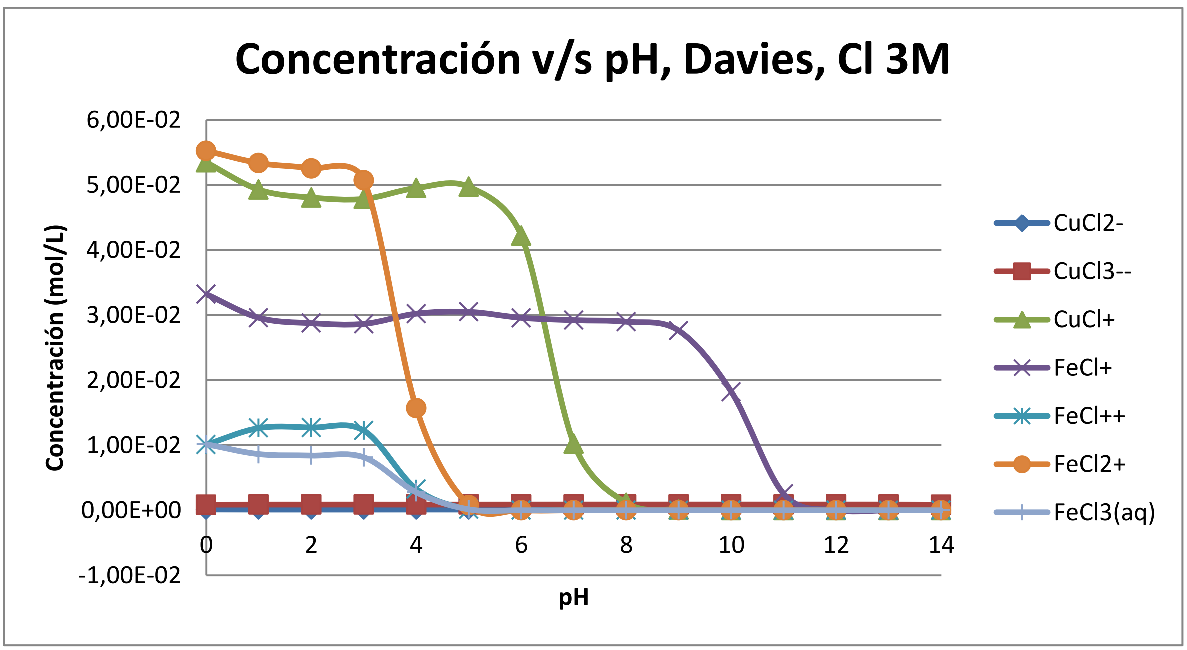



*Figura 61. Concentración v/s pH para compuestos Cu-Cl y Fe-Cl, para una concentración inicial de cloro de 3M, con corrección según aproximación de Davies.*

Se aprecia que la concentración de especies complejas de cobre y hierro aumenta a medida que aumenta la concentración de $Cl^-$. Por otra parte, la inclusión de las correcciones por fuerza iónica, muestra que la concentración de todos los complejos formados disminuye levemente.

Los complejos que predominan (que tienden a formarse en mayor porcentaje, o estar presentes a mayores concentraciones) son el $CuCl^+$ y el $FeCl_2^+$, luego el $FeCl^+$. El resto de las especies solubles presenta concentraciones muy bajas con respecto a las ya mencionadas. A medida que aumenta la concentración inicial de cloro en el sistema, la concentración de $CuCl^+$ aumenta, llegando a valores de 0,06 [mol/L] a pH ácido. Dicha concentración es cercana a la del compuesto $FeCl_2^+$, para una concentración de cloro inicial en el sistema de 2,4M. Al disminuir la concentración inicial de cloro a 1,5M, la concentración del compuesto $CuCl^+$ cae bajo la de $FeCl_2^+$, acercándose a 0,05M para pH ácidos. Para valores de pH mayor se concentra más $CuCl^+$ que $FeCl^{2+}$. Por el contrario al aumentar la concentración de cloro a 3M, se observa que la concentración de $CuCl^+$ sube levemente por sobre 0,06M a pH muy ácidos, comenzando a decaer a pH cercano a neutro.

Al aplicar corrección de Davies, se puede ver que para los tres casos de concentración de cloro, la formación del compuesto $CuCl^+$ es menor, es decir su concentración disminuye incluso por bajo de la del compuesto $FeCl_2^+$, la cual a su vez baja considerablemente en el caso con concentración de cloro de 1,5M.

De lo anterior se concluye que la fuerza iónica impacta negativamente la formación del compuesto $CuCl^+$ y en menor medida la de $FeCl_2^+$. A mayor fuerza iónica mayor es la concentración de $CuCl^+$ y $FeCl_2^+$. También se observa que la concentración del compuesto $FeCl^{2+}$ aumenta considerablemente al aplicar las correcciones, desplazando la formación de $FeCl_3$.

En consecuencia, no se logra la regeneración del férrico como sugiere el protocolo de lixiviación CuproChlor®, dado que las reacciones para formar complejos Cu-Cl y Fe-Cl no alcanzan el potencial necesario para ello. Para lograr la regeneración de ión férrico se sugiere trabajar con una alta concentración de ferroso ($Fe^{2+}$) y una muy baja y controlada concentración de férrico ($Fe^{3+}$).

*4.7.2. Complejamiento Cu-Cl y Fe-Cl*

Una de las bases sobre la cual el proceso CuproChlor® se sustenta es la regeneración del oxidante, que corresponde al ión férrico (Ecuación 18).

$$Cu^{+2} + Fe^{+2} \leftrightarrow Cu^{+} + Fe^{+3}$$

Para que efectivamente pudiese regenerarse el férrico (agente oxidante) el potencial del par $Cu^{2+}/Cu^{+}$ debiese estar por encima del valor del potencial del par $Fe^{3+}/Fe^{2+}$, lo cual no sucede, ya que estos son 0,15 V y 0,77 V, respectivamente (Figura 62) [32].

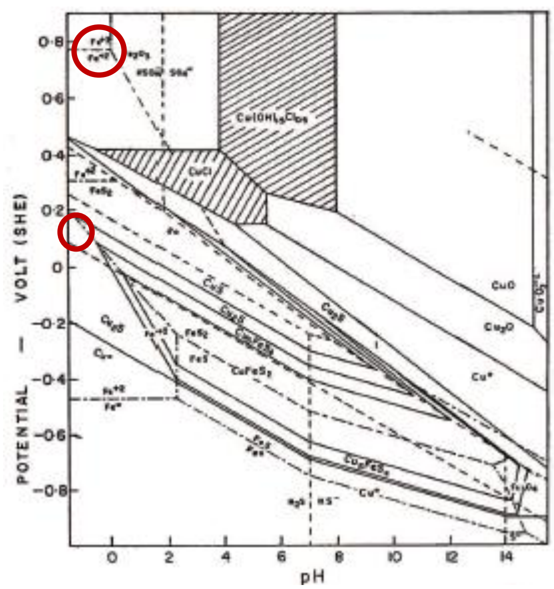



*Figura 62. Diagrama de Pourbaix para distintas especies de cobre y hierro.*

Por lo tanto la reacción no ocurre espontáneamente en el sentido deseado (de izquierda a derecha). La generación de complejos de los metales podría cambiar la espontaneidad de la reacción. En lo siguiente se calcularán los potenciales redox de cada una de las semi-reacciones involucradas considerando iones mono-clorurados y di-clorurados.

**a) Reducción de cúprico a cuproso mono-clorurado**

Por ejemplo, para la semi-reacción $CuCl^{+}/CuCl$, se realiza el siguiente cálculo para el potencial estándar:

(1) $Cu^{2+} + 1e \rightarrow Cu^{+}, \quad E^{0} = 0{,}15\ V$

(2) $Cu^{2+} + Cl^{-} \rightarrow CuCl^{+}, \quad pk_{1} = -0{,}11$

$$(3) \qquad Cu^{+} + Cl^{-} \rightarrow CuCl, \qquad pk_2 = -6{,}49$$

$$(4) \qquad CuCl^{+} + 1e \rightarrow CuCl, \qquad E = ?$$

Se tiene que:

$$(4) = (1) - (2) + (3)$$

Es decir:

$$\Delta G_{(4)} = \Delta G_{(1)} - \Delta G_{(2)} + \Delta G_{(3)}$$

Y se sabe también que,

$$\Delta G = -n * F * E_{cel}$$

Donde "n" representa el número de electrones transferidos, en este caso es 1 electrón, entonces:

$$-F * E^{0}_{\frac{CuCl^{+}}{CuCl}} = -F * E_{\frac{Cu^{2+}}{Cu^{+}}} + RTlnk_1 - RTlnk_2$$

$$E^{0}_{\frac{CuCl^{+}}{CuCl}} = E_{\frac{Cu^{2+}}{Cu^{+}}} + \frac{RTlnk_2}{F} - \frac{RTlnk_1}{F}$$

Considerando que R es la constante de los gases (8,314 J/ mol*K), F es la constante de Faraday (96500 C/mol) y T es la temperatura en Kelvin (en este caso se trabaja a 40°C, es decir 313 K), queda lo siguiente:

$$E^{0}_{\frac{CuCl^{+}}{CuCl}} = 0{,}15 + 0{,}0621 * (pk_1 - pk_2)$$

$$E^{0}_{\frac{CuCl^{+}}{CuCl}} = 0{,}15 + 0{,}0621 * (-0{,}11 + 6{,}49)$$

$$E^{0}_{\frac{CuCl^{+}}{CuCl}} = 0{,}55\, V$$

Con este potencial se puede ahora calcular el potencial de la reacción $CuCl^{+}/CuCl$:

$$E_{\frac{CuCl^{+}}{CuCl}} = E^{0}_{\frac{CuCl^{+}}{CuCl}} + \frac{RT}{nF} * \log\left(\frac{[CuCl^{+}]}{[CuCl]}\right) \qquad (1)$$

La concentración de equilibrio del complejo $CuCl^{+}$ se obtiene al simular todas las reacciones que tienen probabilidad de ocurrir con el software ChemEQL. El valor de esta concentración es:

$$[CuCl^{+}] = 5{,}74\ x\ 10^{-2}\ M \qquad (2)$$

La concentración del compuesto CuCl se puede calcular, sabiendo lo siguiente:

$$k_{ps} = 3{,}2\ x\ 10^{-7} = [Cu^{+}] * [Cl^{-}]$$

Sabiendo que:

$$1CuCl \rightarrow 1Cu^{+} + 1Cl^{-}$$

Entonces se tiene que:

$$3{,}2\ x\ 10^{-7} = x^{2}$$

$$x = 5{,}65\ x\ 10^{-4}\ M \quad (3)$$

Reemplazando los valores de (2) y (3) en la ecuación (1), considerando además el valor del potencial estándar ya calculado y los valores de las constantes R, T, n y F, queda:

$$E_{\frac{CuCl^{+}}{CuCl}} = 0{,}55 + 0{,}0621 * \log\left(\frac{5{,}74\ x\ 10^{-2}}{5{,}65\ x\ 10^{-4}}\right)$$

$$E_{\frac{CuCl^{+}}{CuCl}} = 0{,}67\ \ V$$

Como este potencial es inferior a 0,77 ($Fe^{3+}/Fe^{2+}$), no se podría regenerar el férrico.

**b) Reducción de cúprico a cuproso di-clorurado**

Otro complejo que puede formar el cloro con el cobre es el siguiente:

(1) $Cu^{2+} + 1e \rightarrow Cu^{+}, \qquad E^{0} = 0{,}15\ V$

(2) $Cu^{2+} + 2Cl^{-} \rightarrow CuCl_{2}, \qquad pk_{1} = 0{,}52$

(3) $Cu^{+} + 2Cl^{-} \rightarrow CuCl^{-}, \qquad pk_{2} = -4{,}7$

(4) $CuCl_{2} + 1e \rightarrow CuCl_{2}^{-}, \qquad E = ?$

Se tiene que:

$$(4) = (1) - (2) + (3)$$

Es decir:

$$\Delta G_{(4)} = \Delta G_{(1)} - \Delta G_{(2)} + \Delta G_{(3)}$$

Y se sabe también que,

$$\Delta G = -n * F * E_{cel}$$

Donde "n" representa el número de electrones transferidos, en este caso es 1 electrón, entonces:

$$-F * E^0_{\frac{CuCl_2}{CuCl_2^-}} = -F * E_{\frac{Cu^{2+}}{Cu^+}} + RTlnk_1 - RTlnk_2$$

$$E^0_{\frac{CuCl_2}{CuCl_2^-}} = E_{\frac{Cu^{2+}}{Cu^+}} + \frac{RTlnk_2}{F} - \frac{RTlnk_1}{F}$$

Considerando que se R es la constante de los gases (8,314 J/ mol*K), F es la constante de Faraday (96500 C/mol) y T es la temperatura en Kelvin (en este caso se trabaja a 40°C, es decir 313 K), queda lo siguiente:

$$E^0_{\frac{CuCl_2}{CuCl_2^-}} = 0{,}15 + 0{,}0621 * (pk_1 - pk_2)$$

$$E^0_{\frac{CuCl_2}{CuCl_2^-}} = 0{,}15 + 0{,}0621 * (0{,}52 + 4{,}7)$$

$$E^0_{\frac{CuCl_2}{CuCl_2^-}} = 0{,}47\ V$$

Con este potencial se puede ahora calcular el potencial de la reacción $CuCl_2/CuCl_2^-$

$$E_{\frac{CuCl_2}{CuCl_2^-}} = E^0_{\frac{CuCl_2}{CuCl_2^-}} + \frac{RT}{nF} * \log\left(\frac{[CuCl_2]}{[CuCl_2^-]}\right) \qquad (4)$$

Al igual que en el caso anterior, la concentración de equilibrio del complejo $CuCl_2^-$ se obtiene al simular todas las reacciones que tienen probabilidad de ocurrir con el software ChemEQL. El valor de esta concentración es:

$$[CuCl^+] = 2{,}27\ x\ 10^{-4}\ M \qquad (5)$$

La concentración del compuesto $CuCl_2$ se puede calcular, sabiendo lo siguiente:

$$k_{ps} = 6{,}31\ x\ 10^{-16} = [Cu^+] * [Cl^-]$$

Sabiendo que:

$$1CuCl_2 \rightarrow 1Cu^{2+} + 2Cl^-$$

Entonces se tiene que:

$$6{,}31\ x\ 10^{-16} = x * (2x)^2$$

$$6{,}31\ x\ 10^{-16} = 4x^3$$

$$x = 5{,}4\ x\ 10^{-6}\ M \quad (6)$$

Reemplazando los valores de (5) y (6) en la ecuación (4), considerando además el valor del potencial estándar ya calculado y los valores de las constantes R, T, n y F, queda:

$$E_{\frac{CuCl_2}{CuCl_2^-}} = 0{,}47 + 0{,}0621 * \log\left(\frac{5{,}4\ x\ 10^{-6}}{2{,}27x\ 10^{-4}}\right)$$

$$E_{\frac{CuCl_2}{CuCl_2^-}} = 0{,}37\ V$$

En este caso, el potencial es considerablemente menor a 0,77 ($Fe^{3+}/Fe^{2+}$), por ende nuevamente no se regenerará el férrico, que es el agente oxidante necesario para que ocurra la lixiviación.

Pero se tiene que las altas concentraciones de cloro hacen que este ión no solo reaccione con el cobre, sino también podría reaccionar con el fierro. A continuación se presenta el diagrama de Pourbaix con los posibles complejos que podría formarse [44]:

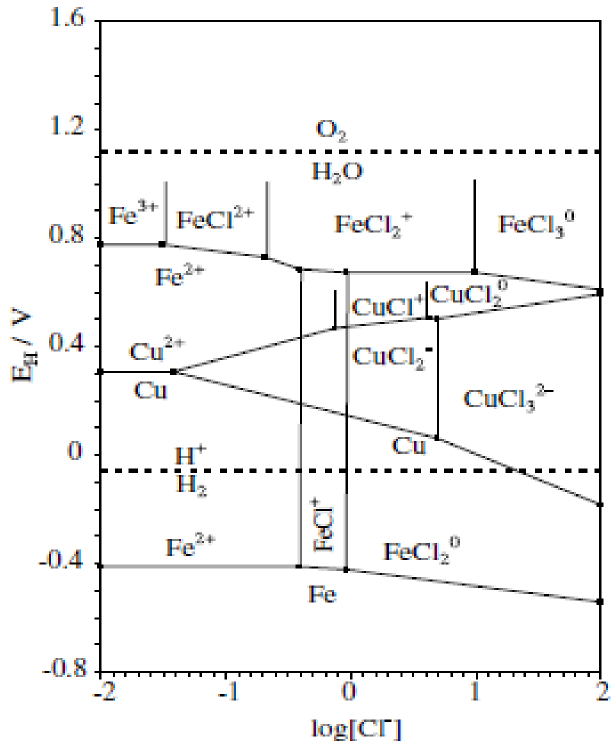



*Figura 63. Diagrama complejos Fe-Cl y Cu-Cl.*

### c) Reducción de férrico a ferroso mono-clorurado

Calculando el potencial análogamente a los complejos de Cu-Cl para el par $FeCl^{2+}/FeCl^{+}$, se tiene que:

$$(1) \qquad Fe^{3+} + 1e \rightarrow Fe^{2+}, \qquad E^0 = 0{,}77\ V$$

$$(2) \qquad Fe^{3+} + Cl^- \rightarrow FeCl^{2+}, \qquad pk_1 = -0{,}62$$

$$(3) \qquad Fe^{2+} + Cl^- \rightarrow FeCl^{+}, \qquad pk_2 = 0{,}36$$

$$(4) \qquad FeCl^{2+} + 1e \rightarrow FeCl^{+}, \qquad E = ?$$

Sumando y restando las reacciones queda:

$$(4) = (1) - (2) + (3)$$

Es decir:

$$\Delta G_{(4)} = \Delta G_{(1)} - \Delta G_{(2)} + \Delta G_{(3)}$$

Y se sabe también que,

$$\Delta G = -n * F * E_{cel}$$

Donde "n" representa el número de electrones transferidos, en este caso es 1 electrón, entonces:

$$-F * E^0_{\frac{FeCl^{2+}}{FeCl^{+}}} = -F * E_{\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}} + RTlnk_1 - RTlnk_2$$

$$E^0_{\frac{FeCl^{2+}}{FeCl^{+}}} = E_{\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}} + \frac{RTlnk_2}{F} - \frac{RTlnk_1}{F}$$

Considerando que se R es la constante de los gases (8,314 J/ mol*K), F es la constante de Faraday (96500 C/mol) y T es la temperatura en Kelvin (en este caso se trabaja a 40°C, es decir 313 K), queda lo siguiente:

$$E^0_{\frac{FeCl^{2+}}{FeCl^{+}}} = 0{,}77 + 0{,}0621 * (pk_1 - pk_2)$$

$$E^0_{\frac{FeCl^{2+}}{FeCl^{+}}} = 0{,}77 + 0{,}0621 * (-0{,}62 - 0{,}36)$$

$$E^0_{\frac{FeCl^{2+}}{FeCl^{+}}} = 0{,}71 \ V$$

Con este potencial se puede ahora calcular el potencial de la reacción $FeCl^{2+}/FeCl^{+}$

$$E_{\frac{FeCl^{2+}}{FeCl^{+}}} = E^0_{\frac{FeCl^{2+}}{FeCl^{+}}} + \frac{RT}{nF} * \log\left(\frac{[FeCl^{2+}]}{[FeCl^{+}]}\right) \qquad (7)$$

En este caso ambas concentraciones de equilibrio se obtienen al simular con el software ChemEQL. Los valores de estas concentraciones son los siguientes:

$$[FeCl^{2+}] = 5{,}9 \ x \ 10^{-3} \ M \qquad (8)$$

$$[FeCl^{+}] = 3{,}78 \ x \ 10^{-2} \ M \qquad (9)$$

Reemplazando los valores de (8) y (9) en la ecuación (7), considerando además el valor del potencial estándar ya calculado y los valores de las constantes R, T, n y F, queda:

$$E_{\frac{FeCl^{2+}}{FeCl^{+}}} = 0{,}71 + 0{,}0621 * \log\left(\frac{5{,}9 \ x \ 10^{-3}}{3{,}78 \ x \ 10^{-2}}\right)$$

$$E_{\frac{FeCl^{2+}}{FeCl^{+}}} = 0,66\ V$$

El potencial calculado es menor a 0,77 ($Fe^{3+}/Fe^{2+}$), por ende tampoco se regenera el férrico en este caso. Se resumen los potenciales calculados en el diagrama de la Figura 64.

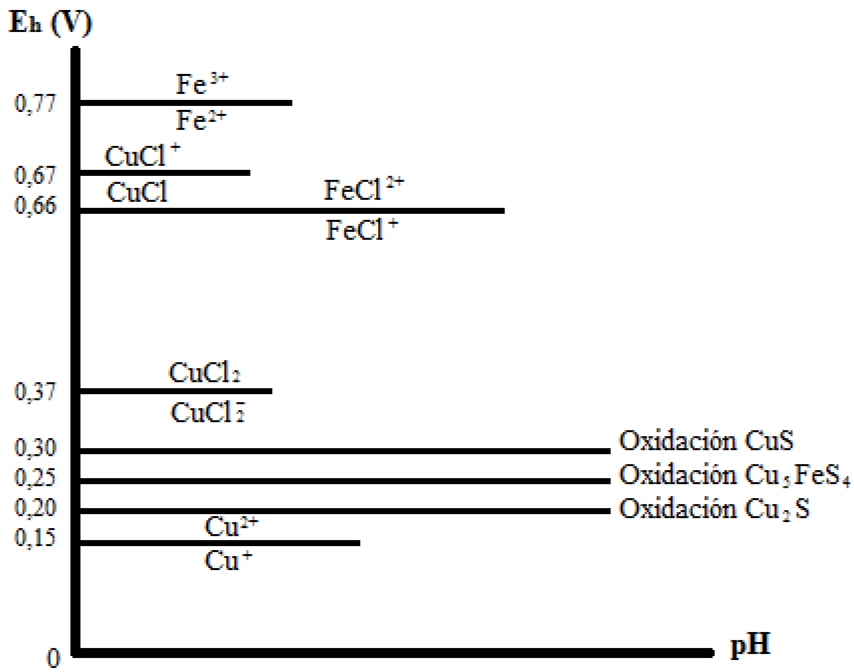



*Figura 64. Diagrama de Pourbaix, potenciales complejos Cu-Cl, Fe-Cl y potenciales de oxidación de minerales sulfurados de cobre.*

De la Figura 64 se desprende la siguiente información:

1. El ión férrico no se regenera en las condiciones de estudio.
2. La presencia de ión cloruro hace posible que el par $Cu^{2+}/Cu^{+}$ pueda actuar como oxidante para las especies sulfuradas de cobre.

### 4.7.3. *Generación de precipitados e impacto de la temperatura sobre el proceso CuproChlor®*

- **Formación de precipitados**

Se deben analizar los sólidos que podrían precipitar dentro de las columnas de lixiviación. Utilizando el software ChemEQL, e ingresando las concentraciones se tiene que el pH debe ser 5,4 para formar anhidrita, a este pH también precipitan otros sólidos, los que se muestran en la Tabla 42.

*Tabla 42. Precipitación de sólidos a pH 5,4.*

| Especies Sólidas | Modo | Concentración Inicial (M) | Concentración de Salida (M) |
|---|---|---|---|
| **CaSO4 (Anhydrite)** | checkPrecip | Unlimited | 6,38E-02 |
| **CuCl (s)** | checkPrecip | Unlimited | 9,99E-01 |
| **Cu(OH)2 (s)** | checkPrecip | Unlimited | 9,92E-01 |
| **Fe(OH)2 (s)** | checkPrecip | 1,00E+00 | ---- |
| **Fe(OH)3 (s)** | checkPrecip | Unlimited | 1,00E+00 |
| **Cl-** | total | 2,40E+00 | ---- |
| **SO4--** | total | 1,20E-02 | ---- |
| **H+** | Free | 3,98E-06 | 2,59E+02 |

Se está precipitando una concentración de $6,38x10^{-2}$ M de anhidrita por litro de solución lixiviante que entra a una columna, además de otros sólidos como CuCl, $Cu(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$. A pH menores no precipitará anhidrita, pero si algunos de los otros sólidos mencionados dependiendo de qué tan bajo sea el pH.

- **Impacto de la temperatura en el proceso CuproChlor®**

1. Impacto de la temperatura sobre potenciales de reacciones electroquímicas

La temperatura afecta tanto los potenciales de equilibrio como la solubilidad de las especies. Por una parte, el efecto de la temperatura sobre los potenciales de reacción se modela de acuerdo a le Ecuación de Nernst (Ecuación 57).

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} * \ln(a_i)$$

*Ecuación 57. Ecuación de Nernst.*

Donde E es el potencial corregido del electrodo (V), $E^0$ el potencial en condiciones estándar, R la constante de los gases, T la temperatura en Kelvin, n la cantidad de

electrones que participan en la reacción, F es la constante de Faraday y $a_i$ corresponde a la actividad de la especie "i".

Dado que en este caso particular las 2 reacciones $Cu^{2+}/Cu^{+}$ y $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ involucran la transferencia de idéntico número de electrones, se espera que la temperatura solo desplace los potenciales de manera paralela para ambas reacciones. Por ejemplo, al aumentar la temperatura de 40°C a 60°C, los potenciales de los complejos Cu-Cl (calculados en la Sección 4.7.2) varían mínimamente y en igual magnitud, lo que se ve reflejado en la Figura 65. Por ende, desde un punto de vista termodinámico, la temperatura no genera variaciones importantes en el proceso CuproChlor®, ni en la búsqueda de la regeneración del oxidante.

$$E_{\frac{CuCl^+}{CuCl}}(40°C) = 0{,}67\ V$$

$$E_{\frac{CuCl_2}{CuCl_2^-}}(60°C) = 0{,}69\ V$$

$$E_{\frac{CuCl_2}{CuCl_2^-}}(40°C) = 0{,}37\ V$$

$$E_{\frac{CuCl_2}{CuCl_2^-}}(60°C) = 0{,}39\ V$$

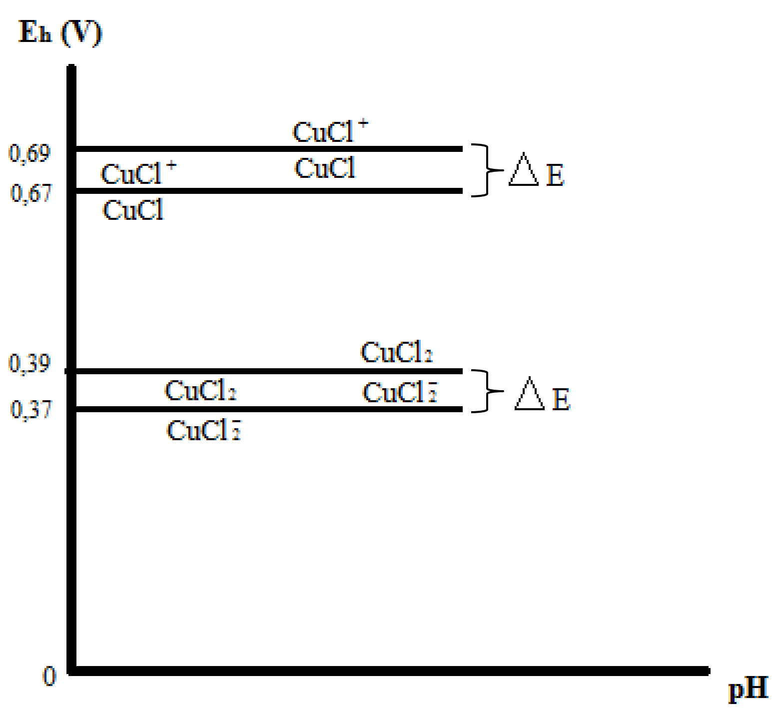



*Figura 65. Efecto de la temperatura en los potenciales de las especies Cu-Cl.*

Desde el punto de vista cinético, si los potenciales están tan cerca, es probable que la reacción esté controlada por transferencia de carga donde el efecto de la temperatura se espera que sea menor que en el caso de transferencia de masa.

2. Impacto de la temperatura sobre la solubilidad de especies

Por otra parte, si se espera un efecto importante de variación de temperatura sobre la solubilidad de especies poco solubles. A mayor temperatura, mayor es la solubilidad de las especies en el sistema [35].

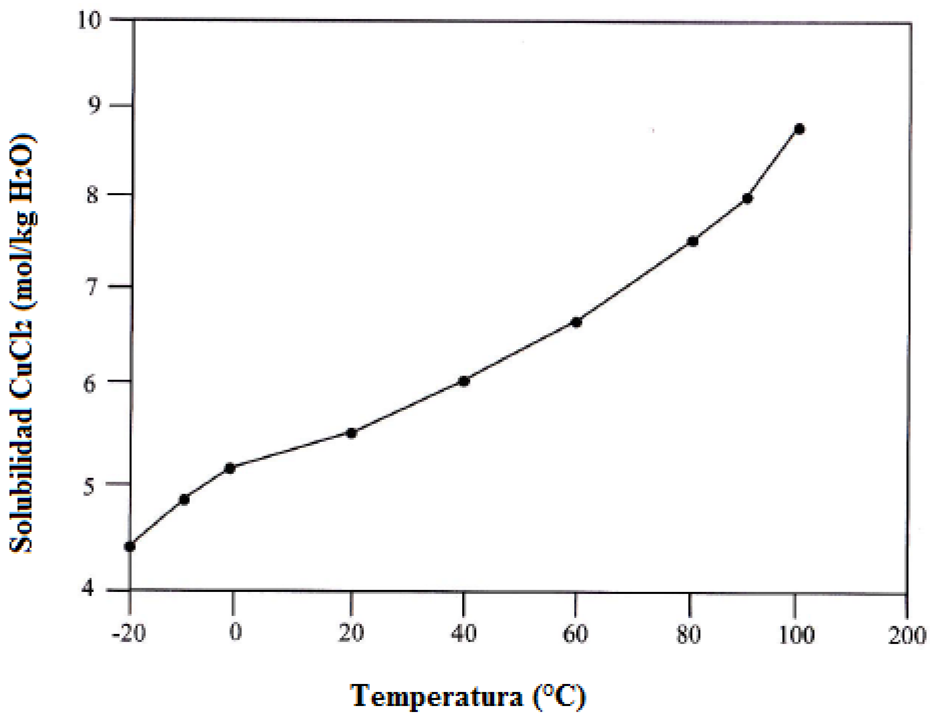



*Figura 66. Solubilidad $CuCl_2$ en función de la temperatura [35].*

De la Figura 66 se observa que la solubilidad de $CuCl_2$ aumenta el doble aproximadamente al pasar de -20°C a 100°C. Al pasar de 40°C a 60°C, aumenta en poco menos de 1 [mol/kg $H_2O$].

También se tiene que para el caso del CuCl, especie poco soluble, el aumento de temperatura genera un aumento considerable de la solubilidad [45], como se muestra en la Figura 67.

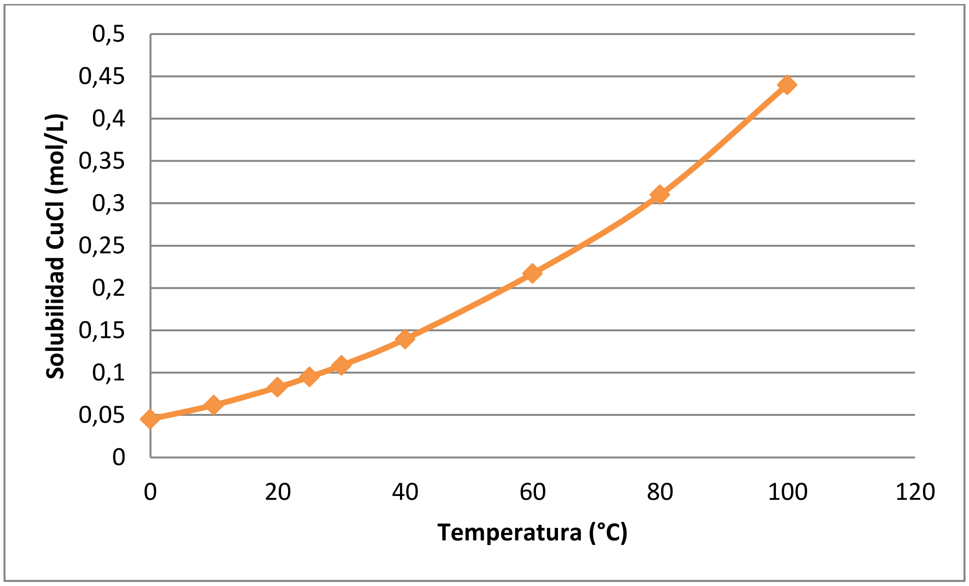



*Figura 67. Solubilidad CuCl en función de la temperatura, con una concentración de 1 [mol/L] de NaCl.*

Se tiene que la solubilidad de CuCl aumenta 9 veces al aumentar la temperatura de 0°C a 100°C, lo que sería beneficioso en el caso de CuproChlor®, evitando que esta especie quede como un sólido dentro de la columna.

### *4.7.4. Concentración inicial de $Cu^{2+}$ y $Cl^-$*

Otro punto importante a analizar es la concentración inicial de iones de cobre y de cloro que posee la solución lixiviante (valores estándar del protocolo). Se tiene el siguiente gráfico de especiación:

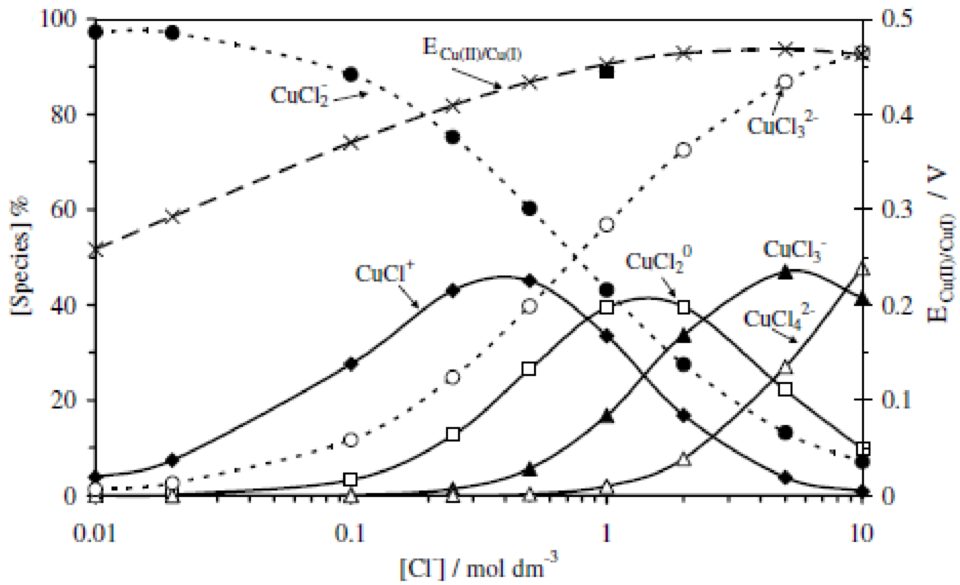



*Figura 68. Especiación Cu-Cl.*

Se tiene que el producto de solubilidad para esta especiación se define como sigue:

$$kps = \gamma_{Cu^{2+}}[Cu^{2+}] * \gamma_{Cl^-}[Cl^-]$$

$$[Cu^{2+}] = \frac{kps}{\gamma_{Cu^{2+}}\gamma_{Cl^-}[Cl^-]}$$

Se sabe que el valor del producto de solubilidad es:

$$kps = 1{,}72 * 10^{-7}$$

Considerando que la concentración inicial de cobre que se tiene es de 85 [g/L], es decir, cercana a 2,4[M] y que los coeficientes de actividad valen 1 (varían entre 0 y 2, aproximadamente), entonces la concentración de iones cúprico (de la solución ILS) se espera que sea:

$$1{,}72 * 10^{-7} = 2{,}4\ M * [Cu^{2+}]$$

$$[Cu^{2+}] = 7{,}17\ x\ 10^{-8}\ M$$

$$[Cu^{2+}] = 4{,}55 * 10^{-6}\ \frac{g}{L}$$

Esto quiere decir que la concentración inicial de cobre en la solución lixiviante debiera ser cercana a este valor, para poder llegar al máximo porcentaje de especiación de los compuestos Cu-Cl. Esto no se refleja en el protocolo, ya que las concentraciones iniciales de la solución lixiviante están muy por encima del valor calculado. En la Figura 69 se presenta como varía la concentración de $Cu^{2+}$ en función de los coeficientes de actividad de los iones, considerando constante la concentración del ión $Cl^{-}$.

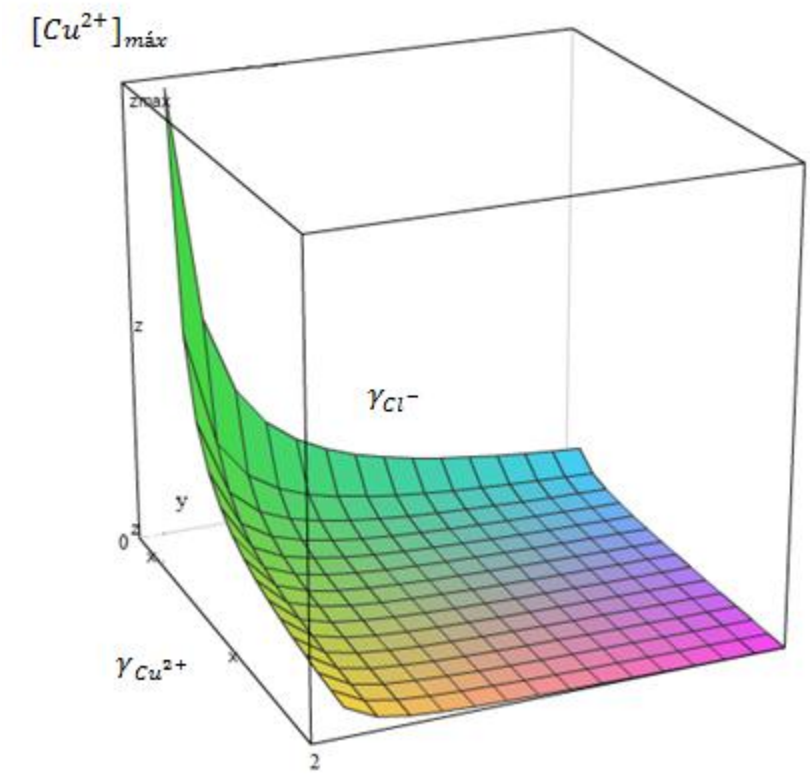



*Figura 69. [$Cu^{2+}$] en función de los coeficientes de actividad.*

De la Figura 69 se observa que a medida que los coeficientes de actividad tienden a cero, se alcanza la máxima concentración de $Cu^{2+}$. Los valores de la concentración de cúprico se presentan en la Tabla 43.

*Tabla 43. Concentración de $Cu^{2+}$ en función de los coeficientes de actividad.*

| $\gamma_{Cu^{2+}}$ | $\gamma_{Cl^-}$ | $[Cu^{2+}]\ (\frac{g}{L})$ |
|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 0,2 | 0,2 | $1{,}14 \times 10^{-4}$ |
| 0,4 | 0,4 | $2{,}80 \times 10^{-5}$ |
| 0,6 | 0,6 | $1{,}26 \times 10^{-5}$ |
| 0,8 | 0,8 | $7{,}11 \times 10^{-6}$ |
| 1 | 1 | $4{,}55 \times 10^{-6}$ |
| 1,2 | 1,2 | $3{,}16 \times 10^{-6}$ |
| 1,4 | 1,4 | $2{,}32 \times 10^{-6}$ |
| 1,6 | 1,6 | $1{,}77 \times 10^{-6}$ |
| 1,8 | 1,8 | $1{,}40 \times 10^{-6}$ |
| 2 | 2 | $1{,}13 \times 10^{-6}$ |

### *4.7.5. Solubilidad $CaSO_4$*

Otra especie de baja solubilidad que se forma como producto en el proceso CuproChlor® es el sulfato de calcio ($CaSO_4$), o anhidrita.

Power & Fabush (1964) y Marshall et al. (1964) observaron que la presencia de cloruro de sodio (NaCl) en solución aumentaría la disolución de $CaSO_4$ en ambiente ácido y explicaron este comportamiento por medio de la teoría de Debye-Hückel, donde la actividad de iones calcio y sulfato se ve disminuida por la presencia de otros iones en solución.

Gupta (1968) estudió de manera formal la solubilidad de sulfato de calcio en presencia de ácido clorhídrico (HCl). En la investigación no se especifica cuánto tiempo se esperó para obtener resultados de concentración de calcio y/o sulfato en equilibrio (tiempo teóricamente equivalente a infinito), las solubilidades reportadas aparecen en la Figura 70.

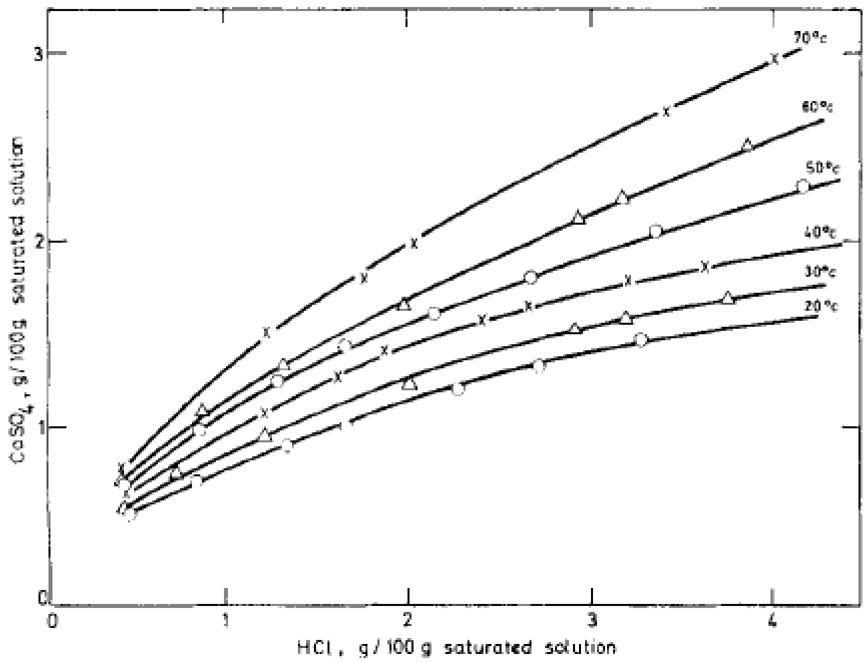



*Figura 70. Solubilidad de $CaSO_4$ para varias concentraciones de HCl (Gupta 1968).*

La disolución de $CaSO_4$ se llevó a cabo en un rango de concentraciones de HCl entre 0 y 4% (0 a sobre 40 g/L aproximadamente si se considera una densidad cercana a 1 g/cc) y aumenta con la temperatura. Las curvas de la Figura 70 no son curvas cinéticas por lo que cada punto representa la máxima cantidad de sulfato de calcio en solución. Si se considerase 3 g/100g de solución saturada, la disolución entrega 0,9 g de calcio y 2,1 g de sulfato en 100 g de solución. Lo anterior indica concentraciones máximas del orden de 9 g/L de Ca y 21 g/L de sulfato.

Cameron y Breazeale (1904) realizaron las primeras pruebas de disolución de sulfato de calcio en medio sulfúrico indicando sorprendentemente que, a pesar del efecto de ión común que iones sulfato generarían, la disolución de la sal sulfatada se ve aumentada.

Para la disolución lejos del equilibrio (Mgoboro, 2011), la cinética es lineal respecto de la concentración de sulfato.

$$J_0 = kc$$

*Ecuación 58. Cinética disolución de $CaSO_4$ en medio sulfato.*

dónde,

$J_0 = 4.1x10^{-9} \left[\frac{mol}{cm^2 s}\right]$

$c$ = Concentración de sulfato.

Al sumergir la anhidrita en agua a presiones y temperaturas normales, esta se transforma en yeso, aumentando su volumen en 61%. A 20°C la solubilidad de anhidrita es alrededor de 3.0 g/L (Gysel, 2002). Un aumento en la concentración de ácido sulfúrico puede aumentar la solubilidad (Azimi and Papangelakis, 2010) al doble (con 0.35 molal de $H_2SO_4$).

Si aumenta mucho el volumen de anhidrita (yeso) dentro de la columna, puede ocurrir una desestabilización en la pila o columna de lixiviación. Por otro lado si se aumenta la solubilidad de la anhidrita para evitar la formación de yeso, ya sea aumentando la temperatura o aumentando la concentración de ácido sulfúrico, se pueden formar complejos de calcio que dificulten el proceso de lixiviación, reduciendo la eficiencia del proceso.

# 5. CONCLUSIONES GENERALES

Se pueden extraer las siguientes conclusiones del trabajo de título realizado:

- El proceso de aglomeración-curado, no genera efectos importantes sobre la extracción final de cobre. Existe un punto para todas las columnas, en el cual la extracción no aumenta de manera considerable. Usando el modelo se concluye que la extracción final de cobre estaría controlada por la mineralogía presente en el sistema.
- Sobre las distintas variables estudiadas, como el pH y la conductividad, se puede concluir que en los primeros días de lixiviación estas variables aumentan su valor debido a la mayor concentración de iones, y a medida que progresa la lixiviación, su valor es prácticamente igual al de la solución lixiviante, lo que sugiere que lo que ingresa es prácticamente igual a lo que sale de las columnas y no existe una extracción importante de cobre y de otros elementos. Sobre el potencial, se concluye que su variación es muy pequeña y está dentro del rango del error del instrumento.
- Se construyó un modelo de lixiviación que permite desacoplar los componentes de lixiviación según la mineralogía inicial. La cinética de lixiviación de los óxidos de cobre es rápida, ya que estos presentan un bajo porcentaje de masa de cobre, lo que coincide con los bajos porcentajes que se lixivian rápidamente en el sistema. Luego, los sulfuros de cobre ($Cu_2S$ y $CuFeS_2$) presentan cinéticas de lixiviación más lenta, coincidiendo también los mayores porcentajes en masa de cobre que tienen estos minerales con los mayores porcentajes de lixiviación a velocidad media y/o lenta, existiendo una dependencia en la liberación de los minerales, ya que en este caso la calcopirita está más liberada que la calcosina.
- Con respecto al protocolo CuproChlor® aplicado en la Minera Michilla, se puede concluir que el férrico no se regenera como se señala. La ecuación que se presenta a continuación no se cumple como tal, ya que el par $Cu^{2+}/Cu^{+}$ tiene un potencial menor que la ecuación $Fe^{+3}/Fe^{2+}$.

$$Cu^{+2} + Fe^{+2} \leftrightarrow Cu^{+} + Fe^{+3}$$

- El factor temperatura no es relevante en la extracción de cobre, ya que según los análisis termodinámicos realizados, no se eleva el potencial de las reacciones de manera considerable al aumentar la temperatura en un rango de 40-60°C. Por otro lado un aumento en la temperatura provoca una mayor solubilidad de las especies presentes en el sistema, lo que puede traer o no beneficios, dependiendo de las especies que se solubilicen. Si la solubilidad de especies de cobre aumenta, entonces se podría beneficiar la extracción final de cobre, pero a la vez también podría

aumentar la solubilidad de especies que contengan otros elementos, por ejemplo calcio, lo que podría reducir la eficiencia de la lixiviación.

- Con respecto al ácido, el análisis arroja como resultado una generación del mismo en lugar de consumo. Si bien este aspecto esta fuera de los alcances de este estudio, un análisis preliminar indica que procesos como la reducción de azufre elemental o la oxidación de calcosina (con posterior reacción de covelina) liberan protones. Además, en un comienzo se lixivian los minerales de interés (existe consumo de ácido) y luego durante toda la lixiviación se tiene ganga no reactiva que no consume ácido.

# 6. RECOMENDACIONES

- Para que ocurra la reacción de regeneración del oxidante, presentada recientemente, las condiciones óptimas serían trabajar con una razón $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ muy baja, controlando la concentración de $Fe^{3+}$, la cual genera una condición desmejorada desde el punto de vista de la presencia del oxidante en el sistema.

- Se recomienda bajar la concentración de cobre de la solución lixiviante, de manera de que el cobre que salga de las columnas sea efectivamente cobre contenido en el mineral y no sea una concentración de cobre cercana a la que se ingresa. Junto con esto, se sugiere también realizar las mismas pruebas con un mineral con mayor ley de cobre, para comparar los resultados y estudiar si las extracciones de cobre suben o se mantienen en el mismo nivel.

- Otra recomendación es realizar las mismas pruebas pero con un tiempo de lixiviación con solución ILS mayor a 45 días. Este tiempo es muy corto para extraer conclusiones (y extracciones) importantes.

- Además se sugiere definir el protocolo de lixiviación de manera clara desde un principio, de manera de no cometer errores en las acciones ni en los análisis que se deben realizar.

# 7. BIBLIOGRAFÍA


[1] Hervé, F., Charrier, R., Pinto, L., Parada, M.A., Townley, B., Vargas, G. The Geology of Chile, 2007.

[2] Ministerio de Minería, La minería metálica. [En línea]. <http://www.minmineria.gob.cl/la-mineria-en-chile/la-mineria-metalica/>. [Consulta: 05 Agosto 2014].

[3] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2012, 2012. 198 p.

[4] SONAMI. Sociedad Nacional Minera, Tradición minera con visión de futuro. [En línea]<http://www.sonami.cl/index.php?option=com_content&view=article&id=221&Itemid=109> [Consulta: 05 Agosto 2014].

[5] Memoria Anual 2013 CODELCO. [En línea]. <http://www.codelco.com/mercado-del-cobre/memoria2013/2013-04-15/183350.html> [Consulta: 05 agosto 2014].

[6] Antofagasta Minerals S.A. Reporte Anual 2012. [En línea] <http://antofagasta.co.uk/~/media/Files/A/Antofagasta/pdf/annual-reports/Antofagasta-2012-Annual-Report.pdf> [Consulta: 05 Agosto 2014].

[7] Aroca Alfaro, F., Rauld Faine, J., Montealegre Jullian, R., Backit Gutiérrez, A. Minera Michilla S.A. Procedure to leach copper concentrates, under pressure and at ambient temperature, by forming a reactive gel in a sulfate-chloride medium, 2004.

[8] Lasarte, T. Cristalografía I para Químicos, Castellón: Publicaciones de la Universidad Jaume, 1999.

[9] Domic, E. Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones, 2001.

[10] Boyle, R.W. Oxidation and secondary enrichment of gold deposits. Geological Survey of Canada, Bulletin 280, 1979. Chapter IV. pp. 431-435.

[11] Barlett, R. Solution Mining: Leaching and Fluid Recovery of Minerals, 2$^{nd}$ edition, 1998, pág. 77-86.

[12] Marín L. Aglomeración y Curado en el Proceso de Lixiviación de Minerales. Metsolver (Simulación de Procesos Metalúrgicos), 2007.

[13] Treybal, R. Operaciones de transferencia de masa, Ciudad de México, Mc Graw-Hill, 1980, pág. 792-797.

[14] Domic, E. Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones, 2001, pág. 140.

[15] Heap bioleaching of chalcopyrite: A review. N. Prandhan, K. Nathsarma, K. Srinivasa Rao, L. Sukla y B. Mishra, Materials Engineering, 2008, pág. 355-365.

[16] Meruane Naranjo, Gabriel Eduardo. Criterios de diseño del circuito de soluciones en la lixiviación bacteriana de sulfuros de cobre en pilas. Tesis (Ingeniero civil Químico), Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 1999.

[17] Kelley, R.J. Zarate, G. Heap leaching of copper oxide ores - scale-up between laboratory and pilot-plant results. Cobre 95, vol 3, 1995, pág. 743-755.

[18] Ávarez Órdenes, M. N. Lixiviación ácida no oxidativa de calcopirita a 70 ºC. Memoria para optar al título de ingeniero civil en Químico. Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2012.

[19] Miller G., Newton T. Copper heap leaching testing, interpretation and scale up. ALTA Copper Hydrometallurgy Forum, QLD, 1999.

[20] Lu, Z.Y., Jeffrey M., Lawson F. The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions, 2000.

[21] Herreros, O., Viñals, J. Leaching of sulfide copper ore in a NaCl–H2SO4–O2 media with acid pre-treatment, 2007.

[22] Senanayake, G. A review of chloride assisted copper sulfide leaching by oxygenated sulfuric acid and mechanistic considerations, 2009.

[23] Izquierdo, J.F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., Fité, C. Cinética de las reacciones químicas. 2004, pág. 76-90.

[24] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. Analytical Chemistry, 1996.

[25] Davies, C.W. Ion Association, 1962.

[26] Minera Michilla. Tecnología Hidrometalúrgica para la Lixiviación de Minerales y Concentrados de Cobre en Presencia de Ión Cloruro, 2010.

[27] Yang, Y., Diao, M., Liu, K., Qian, L., Van Nguyen, A., Qiu, G. Column bioleaching of low-grade copper ore by acidithiobacillus ferrooxidans in pure and mixed cultures with a heterotrophic acidophile acidiphilium sp, Febrero 2012.

[28] Renman, R., Jiankang, W., Jinghe, C. Bacterial heap-leaching: Practice in Zijinshan copper mine, Julio 2006.

[29] Bennett, C.R., McBride, D., Cross, M., Gebhardt, J.E. A comprehensive model for copper sulphide heap leaching. Part 1 Basic formulation and validation through column test simulation, Marzo 2012.

[30] Arce, E.M., Gonzalez I. A comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution, Marzo 2001.

[31] Rajcic-Vujasinovic, M., Stevic, Z., Bugarinovic, S. Electrochemical characteristics of natural mineral covellite, Juno 2012.

[32] Peteres, E. Direct leaching of sulfides: chemistry and applications, Diciembre 1976.

[33] Vetter, K.J. Electrochemical kinetics; theoretical and experimental aspects, 1967.

[34] Vorreiter, A., Madgwick, J.C. The effect of sodium chloride on bacterial leaching of low-grade copper ore. Proc. Aus. Inst. Min. Metall., 1982.

[35] Havlik, T. Hydrometallurgy principles and applications, 2008, Chapter 8.

[36] Sartori, E. A critical review on equations employed for the calculation of the evaporation rate from free water surfaces, Diciembre 1998.

[37] Bentley, R. Temperature and Humidity Measurement. Vol. 1 Handbook of Temperature Measurements, 1998, Chapter 7.

[38] Ibañez, T., Velasquez, L. Lixiviación de la calcopirita en medios clorurados, Marzo 2013.

[39] Schulz, H.D., Zabel, M. Marine Geomchemistry, 2000.

[40] Pathak, R. Introudction to Biotechnology, 2007.

[41] Boric, R., Díaz, F., Maksaev, V. Geología y Yacimientos Metalíferos de la Región de Antofagasta, 1990.

[42] Meteorología USACH [En línea] http://ambiente.usach.cl/meteo/ [Consulta: 15 Agosto 2014]

[43] King, M.J., Sole, K.C., Davenport, W.G. Extractive Metallurgy of Copper, 5th ed. Elsevier, 2011.

[44] Hernandez, J. Diagramas de Pourbaix: herramienta termodinámica aplicada a los problemas de corrosión, Octubre 2012.

[45] Fritz, J.J. Solubility of cuprous chloride in various soluble aqueous chlorides, Junio 1981.

# ANEXO A

## Caracterización del Mineral

La caracterización del mineral fue realizada en la empresa SOMIN SpA, usando la técnica cuantitativa QEMSCAN (microscopio de barrido electrónico).

Se separó el mineral en 3 fracciones de tamaño: +4#Ty, -4/+12#Ty y -12#Ty. La abertura de estas 2 mallas es de 4,75 mm, y de 1,40 mm, respectivamente. Las Figuras 71 a 73 muestran las briquetas confeccionadas para el análisis.

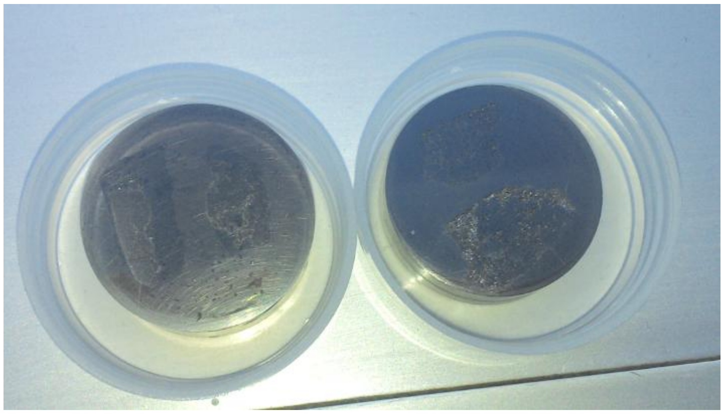


*Figura 71. Muestra lista para análisis QEMSCAN, fracción de tamaño +4#Ty.*

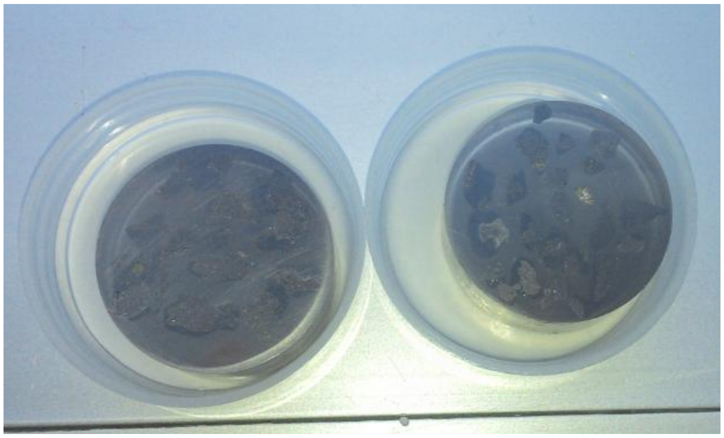


*Figura 72. Muestra lista para análisis QEMSCAN, fracción de tamaño -4/+12#Ty.*

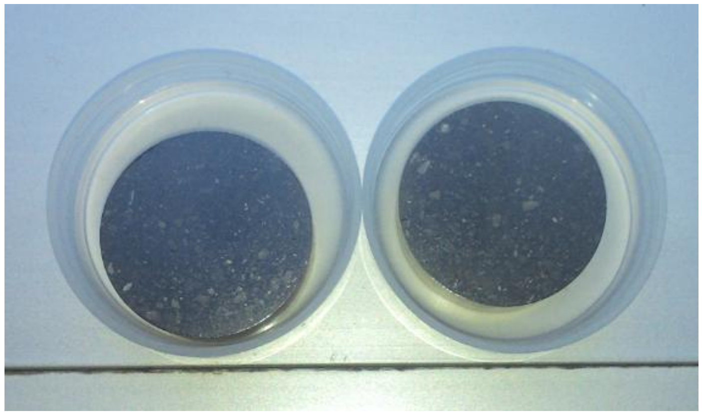


*Figura 73. Muestra lista para análisis QEMSCAN, fracción de tamaño -12#Ty.*

*Metodología Experimental*

A continuación se detallan los pasos a seguir para la preparación de muestras para realizar análisis QemScan-PMA (Particle Mineral Analysis).

- Preparación de muestras

La muestra inicial es subdividida en el Micro-Riffler (ver Figura 74) hasta lograr una masa no superior a 100 gramos.

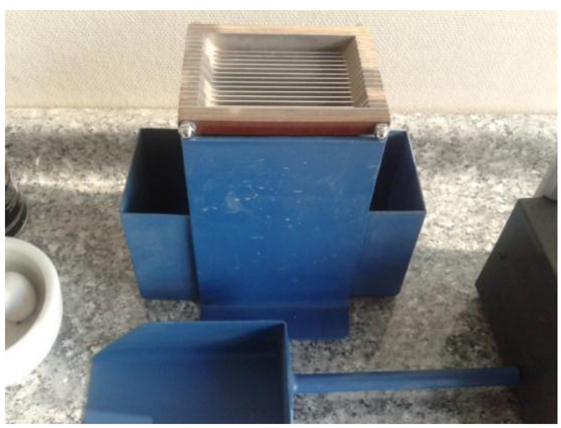


*Figura 74. Cortador Micro-Riffler.*

Posteriormente la muestra es ingresada al cortador Micro-Rotary Splitter, para lograr la cantidad definida de muestra homogénea dependiendo del tipo de análisis que se realizara a través del QemScan.




*Figura 75. Cortador Micro-Rotary Splitter.*

Para evitar aglomeración de la muestra, se selecciona una de las ocho fracciones dadas por el micro rotary splitter. Esta fracción es mezclada con grafito, de la misma granulometría de la muestra, e ingresada al mezclador Ultramat® para su homogenización. La muestra es agitada por 15 segundos.

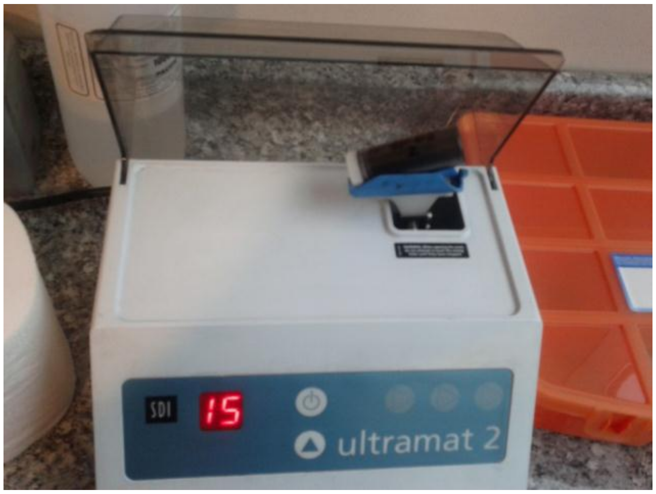



*Figura 76. Mezclador Ultramat®.*

Posteriormente a la muestra con grafito se monta en un molde y se le adiciona resina. La muestra es ingresada al equipo a presión Lecomat® para eliminar todas las burbujas contenidas en la muestra. El tiempo de secado de la briqueta es de 12 horas.

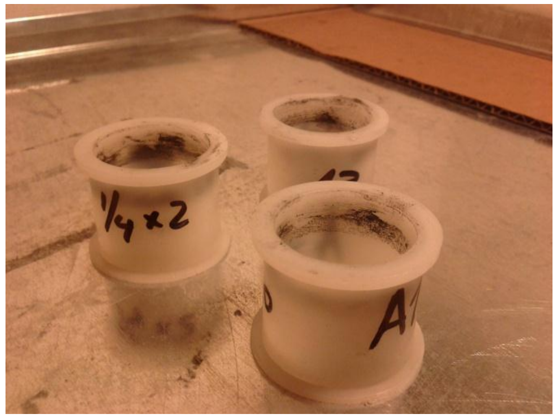


*Figura 77. Moldes para briquetas.*



*Figura 78. Equipo a presión Lecomat®.*

Una vez seca la briqueta, se saca del molde y pasa al proceso de desbaste y pulido, de manera de asegurar la exposición de la muestra en la superficie. Para esto se utilizan lijas con granos numerados y luego paños de pulido con soluciones diamantadas de granulometría en micras. En este proceso se busca liberar a la briqueta de imperfecciones en la superficie que pueda malograr el resultado en la lectura con el QemScan.



*Figura 79. Equipo de pulido.*

Finalmente, el QemScan requiere que la superficie de la muestra tenga un recubrimiento de carbón, para esto la briqueta es ingresada al equipo de evaporador de carbón, Carbon Coater, el cual evapora grafito y este se adhiere a la superficie con un espesor determinado cualitativamente de alrededor de 300 Amstrongs.



*Figura 80. Equipo evaporador de carbón.*

- **Analisis QemScan-PMA**

El análisis PMA (particle mineral analysis) es un método de análisis de barrido bidimensional de la superficie de la briqueta. Este tipo de análisis produce imágenes texturales de la partícula, lo cual se traduce en la mineralogía modal cuantitativa, estimación del tamaño de grano, información de asociación mineral, liberaciones e

información estadística sobre minerales encapsulados u ocluidos, etc. El software iDiscover 5.3.2. permite que las partículas sean categorizadas de diferentes maneras de acuerdo a necesidades específicas.

La data de QemScan® es clasificada usando una lista mineral muy detallada basada solo en la identificación química. Con el uso del software iDiscover 5.3.2., se obtiene una simplificación de esta lista, la cual es denominada lista secundaria. A continuación se presenta una imagen del microscopio electrónico QemScan Express:




*Figura 81. Microscopio QEMSCAN Express.*

*Otros Resultados Análisis QemScan*

Se muestran los resultados de la Tabla 19 (Mineralogía modal) gráficamente en la Figura 82.

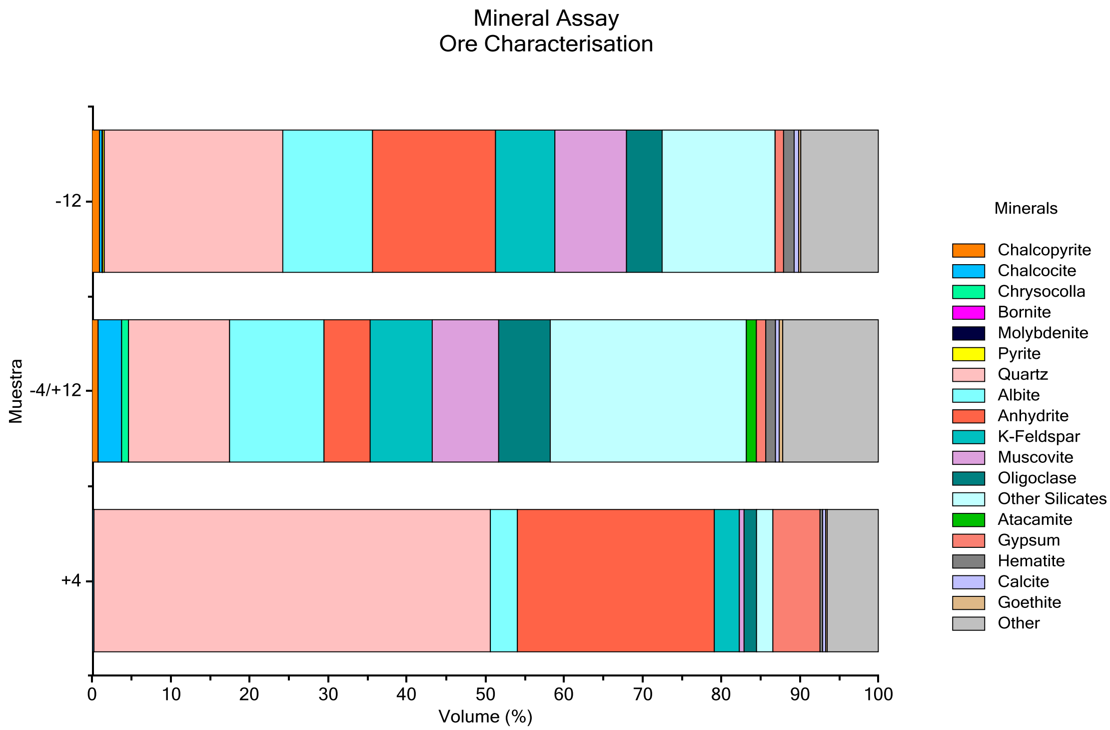



*Figura 82. Mineralogía completa, resultados análisis QEMSCAN.*

Los valores de las liberaciones de calcosina y calcopirita por fracción de tamaño se muestran en las Tablas 44 y 45, respectivamente.

*Tabla 44. Liberación calcosina.*

| % Masa Calcosina | Muestra | | |
|---|---|---|---|
| **Liberación Calcosina** | **+4 #Ty** | **-4/+12 #Ty** | **-12 #Ty** |
| 80-100 | 19,51 | 17,78 | 3,47 |
| 60-80 | 21,95 | 4,47 | 5,40 |
| 40-60 | 17,07 | 64,91 | 4,67 |
| 20-40 | 9,76 | 2,06 | 13,57 |
| 0-20 | 31,71 | 10,78 | 72,90 |

*Tabla 45. Liberación calcopirita.*

| % Masa Calcopirita | Muestra | | |
|---|---|---|---|
| **Liberación Calcopirita** | **+4 #Ty** | **-4/+12 #Ty** | **-12 #Ty** |
| **80-100** | 14,29 | 34,63 | 51,80 |
| **60-80** | 57,14 | 56,63 | 20,07 |
| **40-60** | 0,00 | 0,00 | 7,38 |
| **20-40** | 28,57 | 0,44 | 4,32 |
| **0-20** | 0,00 | 8,30 | 16,43 |

*Ley Elemental*

A continuación se presentan los porcentajes en masa de los elementos presentes en las muestras de minerales:

*Tabla 46. Porcentaje en masa por elementos, muestra mineral de alimentación.*

| Masa (%) | Muestra | | |
|---|---|---|---|
| **Elementos** | **+4 #Ty** | **-4/+12 #Ty** | **-12 #Ty** |
| **Al** | 1,24 | 7,34 | 5,96 |
| **C** | 0,05 | 0,06 | 0,07 |
| **Ca** | 9,42 | 3,25 | 5,95 |
| **Cl** | 0,00 | 0,28 | 0,00 |
| **Cu** | 0,20 | 4,48 | 0,84 |
| **F** | 0,01 | 0,11 | 0,12 |
| **Fe** | 1,32 | 4,90 | 3,84 |
| **H** | 0,14 | 0,28 | 0,15 |
| **K** | 0,57 | 2,13 | 2,14 |
| **Mg** | 0,19 | 1,76 | 1,01 |
| **Mo** | 0,00 | 0,00 | 0,02 |
| **Na** | 0,45 | 1,94 | 1,64 |
| **O** | 47,16 | 39,91 | 43,16 |
| **P** | 0,00 | 0,01 | 0,03 |
| **S** | 7,40 | 2,69 | 4,87 |
| **Si** | 25,61 | 20,29 | 21,98 |
| **Sr** | 0,00 | 0,00 | 0,03 |
| **Ti** | 0,11 | 0,11 | 0,09 |
| **Zn** | 0,00 | 0,02 | 0,02 |

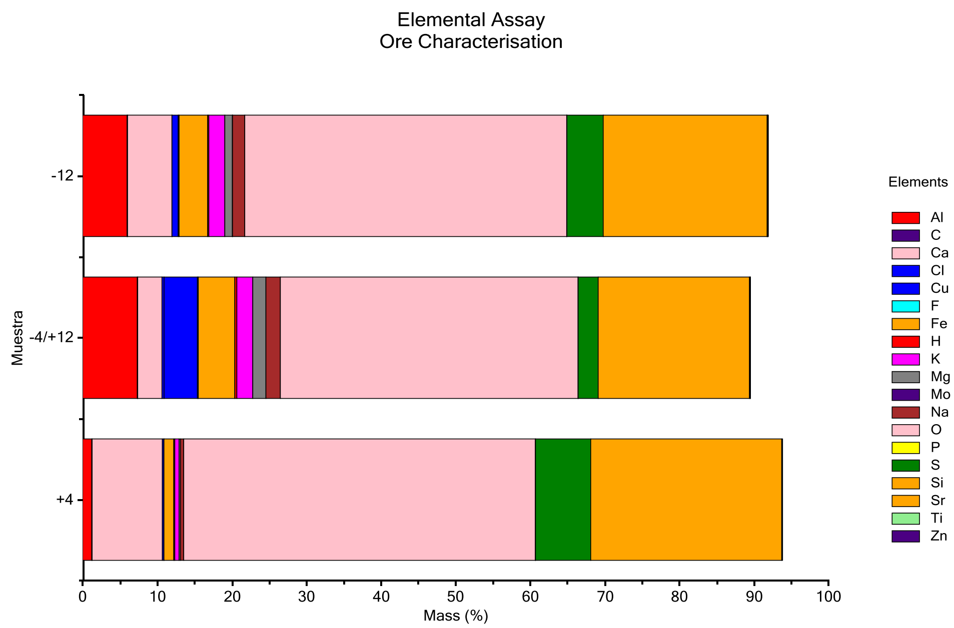



*Figura 83. Porcentaje en masa por elementos, muestra mineral de alimentación.*

*Minerales de Mo, S y Si*

Se presentan las cantidades en masa de los minerales que contienen estos elementos:

*Tabla 47. Minerales de Mo.*

| **Masa Mo** | **Muestra** | | |
|---|---|---|---|
| **Minerales** | **+4 #Ty** | **-4/+12 #Ty** | **-12 #Ty** |
| **Molibdenita** | 0,000 | 0,000 | 0,020 |

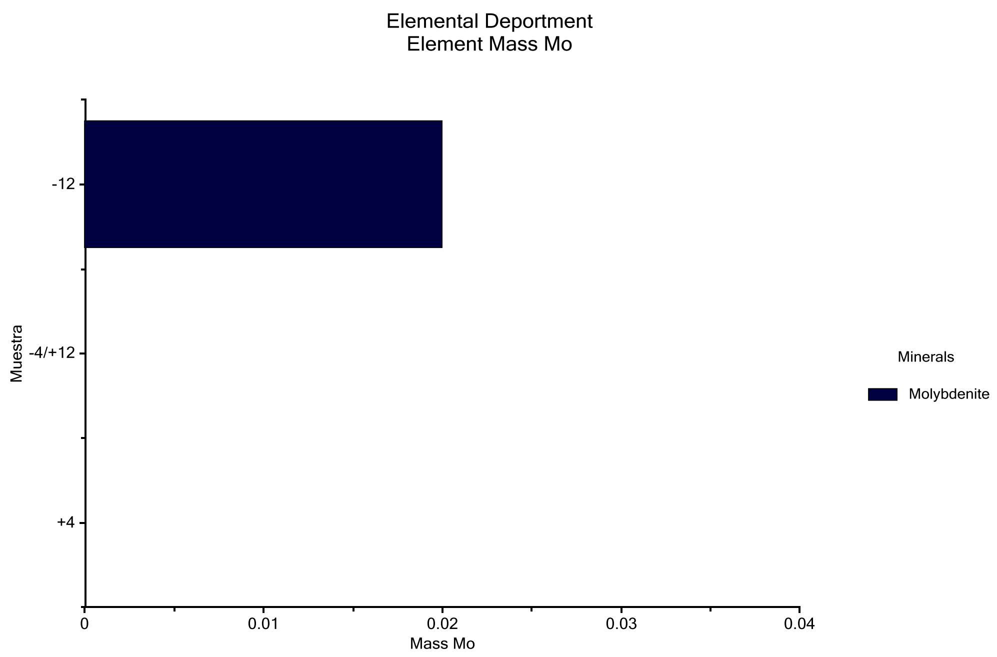



*Figura 84. Minerales de Mo.*

*Tabla 48. Minerales de S.*

| Masa S | Muestra | | |
|---|---|---|---|
| **Minerales** | **+4 #Ty** | **-4/+12 #Ty** | **-12 #Ty** |
| Calcopirita | 0,03 | 0,40 | 0,49 |
| Calcosina | 0,04 | 0,66 | 0,08 |
| Bornita | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| Molibdenita | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| Pirita | 0,02 | 0,01 | 0,21 |
| Albita | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Anhidrita | 6,38 | 1,43 | 3,87 |
| Yeso | 0,93 | 0,18 | 0,16 |
| Hematita | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Otros | 0,00 | 0,01 | 0,03 |

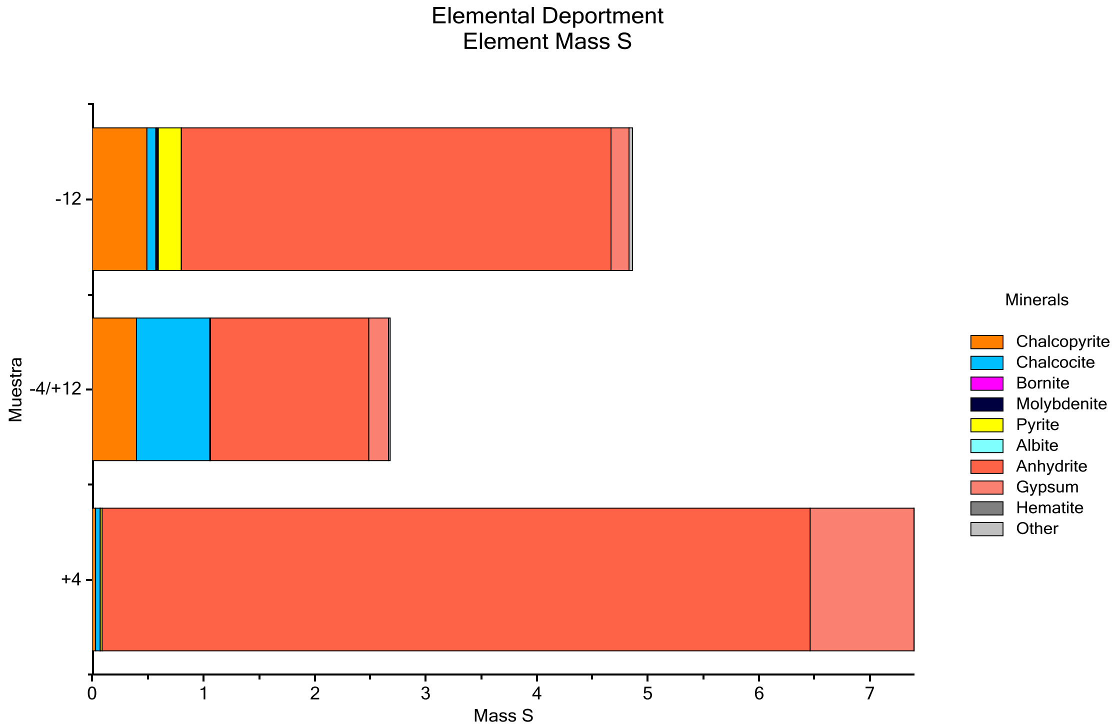



*Figura 85. Minerales de S.*

*Tabla 49. Minerales de Si.*

| Masa Si | Muestra | | |
|---|---|---|---|
| **Minerales** | **+4 #Ty** | **-4/+12 #Ty** | **-12 #Ty** |
| Calcosina | 0,03 | 0,57 | 0,07 |
| Crisocola | 0,00 | 0,11 | 0,00 |
| Bornita | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Cuarzo | 22,52 | 5,48 | 9,86 |
| Albita | 1,03 | 3,44 | 3,34 |
| Anhidrita | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Feldespato K | 0,90 | 2,12 | 2,07 |
| Muscovita | 0,13 | 1,75 | 1,92 |
| Oligoclasa | 0,45 | 1,79 | 1,26 |
| Silicatos | 0,45 | 4,63 | 3,00 |
| Otros | 0,09 | 0,39 | 0,46 |

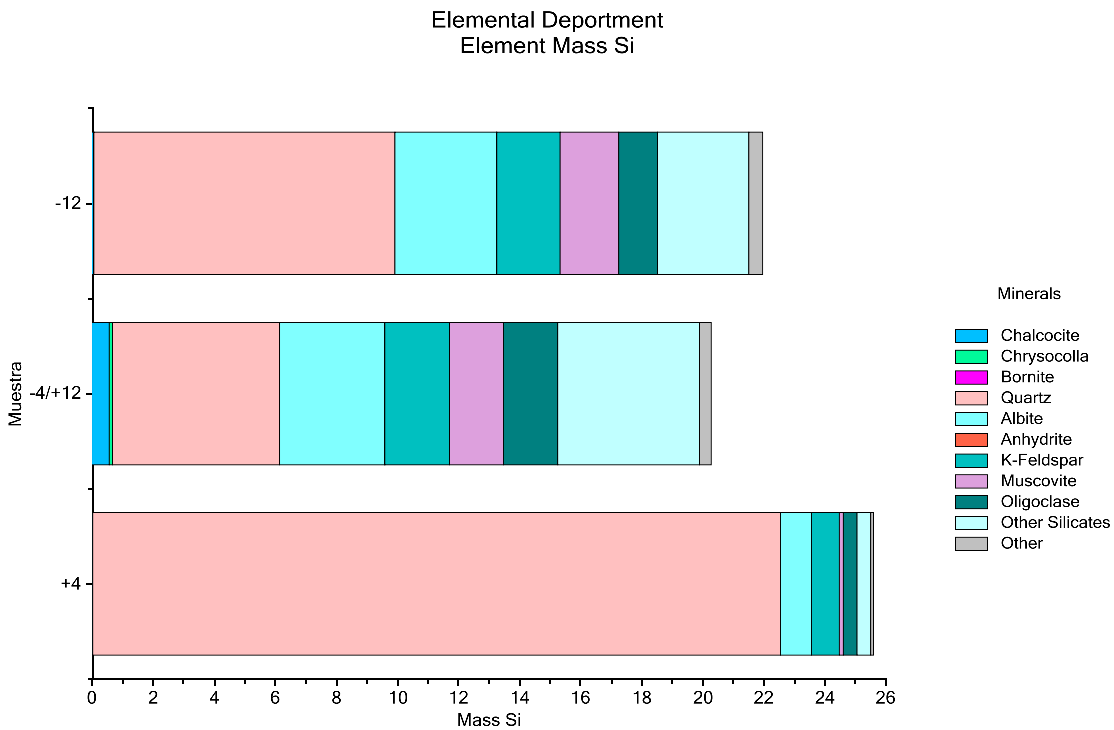



*Figura 86 . Minerales de Si.*

Por último se presentan las tablas con los valores de las asociaciones para todos los minerales presentes en la muestra.

*Tabla 50. Asociaciones de minerales, fracción de mayor tamaño.*

| Muestra +4 #Ty | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Transitions | Minerals | | | | | | | | | | | | | | | |
| Minerals | Background | Chalcopyrite | Chalcocite | Bornite | Pyrite | Quartz | Albite | Anhydrite | K-Feldspar | Muscovite | Oligoclase | Other Silicates | Gypsum | Hematite | Calcite | Goethite | Other |
| Background | 0 | 15 | 46 | 2 | 5 | 3315 | 395 | 2460 | 406 | 118 | 102 | 340 | 364 | 11 | 62 | 34 | 1189 |
| Chalcopyrite | 15 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| Chalcocite | 46 | 2 | 0 | 0 | 0 | 7 | 1 | 6 | 0 | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| Bornite | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Pyrite | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| Quartz | 3315 | 0 | 7 | 0 | 0 | 0 | 206 | 10 | 73 | 11 | 63 | 15 | 0 | 0 | 2 | 0 | 504 |
| Albite | 395 | 0 | 1 | 0 | 0 | 206 | 0 | 5 | 57 | 5 | 197 | 51 | 0 | 0 | 1 | 0 | 108 |
| Anhydrite | 2460 | 0 | 6 | 0 | 0 | 10 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1441 | 0 | 17 | 0 | 201 |
| K-Feldspar | 406 | 0 | 0 | 0 | 0 | 73 | 57 | 0 | 0 | 8 | 7 | 127 | 0 | 0 | 0 | 0 | 118 |
| Muscovite | 118 | 0 | 1 | 0 | 0 | 11 | 5 | 0 | 8 | 0 | 3 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 11 |
| Oligoclase | 102 | 0 | 0 | 0 | 0 | 63 | 197 | 0 | 7 | 3 | 0 | 80 | 0 | 0 | 0 | 0 | 34 |
| Other Silicates | 340 | 0 | 2 | 0 | 0 | 15 | 51 | 0 | 127 | 5 | 80 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 78 |
| Gypsum | 364 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1441 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 | 0 | 25 |
| Hematite | 11 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 17 | 26 |
| Calcite | 62 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 1 | 17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 | 0 | 0 | 0 | 18 |
| Goethite | 34 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 17 | 0 | 0 | 15 |
| Other | 1189 | 1 | 5 | 0 | 3 | 504 | 108 | 201 | 118 | 11 | 34 | 78 | 25 | 26 | 18 | 15 | 0 |

*Tabla 51. Asociaciones de minerales, fracción de tamaño media.*

| Muestra -4/+12 #Ty | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Transitions | Minerals | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Minerals | Background | Chalcopyrite | Chalcocite | Chrysocolla | Pyrite | Quartz | Albite | Anhydrite | K-Feldspar | Muscovite | Oligoclase | Other Silicates | Atacamite | Gypsum | Hematite | Calcite | Goethite | Other |
| Background | 0 | 95 | 289 | 46 | 2 | 1379 | 1119 | 828 | 880 | 488 | 359 | 1374 | 15 | 83 | 13 | 76 | 94 | 1928 |
| Chalcopyrite | 95 | 0 | 16 | 0 | 0 | 5 | 11 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 |
| Chalcocite | 289 | 16 | 0 | 216 | 0 | 11 | 19 | 5 | 9 | 5 | 2 | 15 | 179 | 2 | 0 | 5 | 0 | 141 |
| Chrysocolla | 46 | 0 | 216 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 19 |
| Pyrite | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Quartz | 1379 | 5 | 11 | 0 | 0 | 0 | 189 | 10 | 135 | 56 | 41 | 96 | 0 | 1 | 0 | 2 | 0 | 251 |
| Albite | 1119 | 11 | 19 | 0 | 0 | 189 | 0 | 32 | 217 | 204 | 751 | 700 | 0 | 0 | 0 | 19 | 0 | 751 |
| Anhydrite | 828 | 0 | 5 | 0 | 0 | 10 | 32 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3 | 0 | 334 | 0 | 15 | 0 | 200 |
| K-Feldspar | 880 | 1 | 9 | 0 | 0 | 135 | 217 | 0 | 0 | 415 | 18 | 743 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 386 |
| Muscovite | 488 | 0 | 5 | 0 | 0 | 56 | 204 | 0 | 415 | 0 | 110 | 505 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 351 |
| Oligoclase | 359 | 0 | 2 | 0 | 0 | 41 | 751 | 1 | 18 | 110 | 0 | 827 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 120 |
| Other Silicates | 1374 | 0 | 15 | 0 | 0 | 96 | 700 | 3 | 743 | 505 | 827 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 1117 |
| Atacamite | 15 | 0 | 179 | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 19 |
| Gypsum | 83 | 0 | 2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 334 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 18 |
| Hematite | 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 60 | 75 |
| Calcite | 76 | 0 | 5 | 0 | 0 | 2 | 19 | 15 | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 66 |
| Goethite | 94 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 60 | 0 | 0 | 62 |
| Other | 1928 | 6 | 141 | 19 | 0 | 251 | 751 | 200 | 386 | 351 | 120 | 1117 | 19 | 18 | 75 | 66 | 62 | 0 |

*Tabla 52. Asociaciones de minerales, fracción de tamaño menor.*

| Muestra -12 #Ty | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Transitions | Minerals | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Minerals | Backgro und | Chalcopyr ite | Chalcoci te | Chrysoc olla | Bornite | Molybdenite | Pyrite | Quartz | Albite | Anhydrit e | K-Feldspar | Muscovit e | Oligocla se | Other Silicates | Atacamit e | Gypsum | Hematite | Calcite | Goethite | Other |
| Background | 0 | 1460 | 1668 | 7 | 32 | 69 | 488 | 28918 | 14720 | 25850 | 9548 | 11602 | 3162 | 22271 | 47 | 827 | 471 | 1106 | 1288 | 28424 |
| Chalcopyrite | 1460 | 0 | 646 | 0 | 35 | 0 | 0 | 138 | 104 | 2 | 32 | 86 | 2 | 6 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1028 |
| Chalcocite | 1668 | 646 | 0 | 44 | 72 | 0 | 6 | 163 | 327 | 247 | 124 | 178 | 33 | 404 | 33 | 14 | 2 | 66 | 8 | 1369 |
| Chrysocolla | 7 | 0 | 44 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Bornite | 32 | 35 | 72 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 16 |
| Molybdenite | 69 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 59 |
| Pyrite | 488 | 0 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 11 | 3 | 2 | 6 | 47 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 6 | 0 | 332 |
| Quartz | 28918 | 138 | 163 | 0 | 1 | 0 | 11 | 0 | 16872 | 143 | 7567 | 2190 | 2248 | 3775 | 0 | 4 | 4 | 185 | 2 | 8803 |
| Albite | 14720 | 104 | 327 | 2 | 0 | 0 | 3 | 16872 | 0 | 130 | 7022 | 10269 | 23072 | 19842 | 0 | 0 | 0 | 514 | 1 | 18998 |
| Anhydrite | 25850 | 2 | 247 | 0 | 0 | 0 | 2 | 143 | 130 | 0 | 0 | 6 | 9 | 33 | 0 | 15388 | 0 | 633 | 0 | 7513 |
| K-Feldspar | 9548 | 32 | 124 | 0 | 0 | 0 | 6 | 7567 | 7022 | 0 | 0 | 10251 | 1107 | 23981 | 0 | 0 | 5 | 158 | 9 | 12376 |
| Muscovite | 11602 | 86 | 178 | 0 | 0 | 0 | 47 | 2190 | 10269 | 6 | 10251 | 0 | 3824 | 15450 | 0 | 0 | 0 | 134 | 1 | 15684 |
| Oligoclase | 3162 | 2 | 33 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2248 | 23072 | 9 | 1107 | 3824 | 0 | 19958 | 0 | 0 | 0 | 50 | 0 | 2603 |
| Other Silicates | 22271 | 6 | 404 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3775 | 19842 | 33 | 23981 | 15450 | 19958 | 0 | 0 | 0 | 4 | 100 | 3 | 20918 |
| Atacamite | 47 | 0 | 33 | 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| Gypsum | 827 | 0 | 14 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 15388 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 59 | 0 | 408 |
| Hematite | 471 | 1 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 5 | 0 | 0 | 4 | 0 | 0 | 0 | 2 | 1520 | 2329 |
| Calcite | 1106 | 0 | 66 | 0 | 0 | 0 | 6 | 185 | 514 | 633 | 158 | 134 | 50 | 100 | 0 | 59 | 2 | 0 | 0 | 2149 |
| Goethite | 1288 | 0 | 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 1 | 0 | 9 | 1 | 0 | 3 | 0 | 0 | 1520 | 0 | 0 | 1156 |
| Other | 28424 | 1028 | 1369 | 0 | 16 | 59 | 332 | 8803 | 18998 | 7513 | 12376 | 15684 | 2603 | 20918 | 1 | 408 | 2329 | 2149 | 1156 | 0 |

# ANEXO B

Se presentan a continuación las tablas con las mediciones diarias.

*Tabla 53. Masas, densidades, volúmenes y concentraciones de cobre de soluciones de salida, columna 1.*

| Nº Muestra | Fecha | Masa (kg) | Tara día anterior (kg) | Masa solución (kg) | Densidad (kg/L) | Vol Inicial (L) | Vol. Final (L) | [Cu] Inicial (g/L) | [Cu] Final (g/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 06-02-2014 | | | | | | | | |
| 1 | 07-02-2014 | 3,31 | 1,22 | 2,09 | 1,257 | 2,330 | 1,663 | 4,17 | 6,001 |
| 2 | 08-02-2014 | 5,75 | 2,35 | 3,40 | 1,241 | 2,740 | 2,740 | 4,17 | 4,810 |
| 3 | 09-02-2014 | 7,98 | 4,81 | 3,17 | 1,238 | 2,561 | 2,561 | 4,17 | 4,766 |
| 4 | 10-02-2014 | 11,13 | 7,06 | 4,07 | 1,233 | 3,301 | 3,301 | 4,17 | 4,493 |
| 5 | 11-02-2014 | 14,51 | 10,20 | 4,31 | 1,234 | 3,493 | 3,493 | 4,17 | 4,414 |
| 6 | 12-02-2014 | 16,67 | 13,60 | 3,07 | 1,236 | 2,484 | 2,484 | 4,17 | 4,487 |
| 7 | 13-02-2014 | 18,64 | 15,65 | 2,99 | 1,235 | 2,421 | 2,421 | 4,17 | 4,343 |
| 8 | 14-02-2014 | 22,28 | 17,69 | 4,59 | 1,234 | 3,720 | 3,720 | 4,17 | 4,340 |
| 9 | 15-02-2014 | 4,59 | 1,22 | 3,37 | 1,234 | 2,731 | 2,731 | 4,17 | 4,619 |
| 10 | 16-02-2014 | 8,17 | 3,65 | 4,52 | 1,233 | 3,666 | 3,666 | 4,17 | 4,259 |
| Compósito 1 | 20-02-2014 | 18,87 | 1,22 | 17,65 | 1,233 | 14,315 | 14,315 | 4,17 | 4,209 |
| Compósito 2 | 23-02-2014 | 13,28 | 1,24 | 12,04 | 1,234 | 9,757 | 9,757 | 4,17 | 4,341 |
| Compósito 3 | 27-02-2014 | 16,08 | 1,24 | 14,84 | 1,231 | 12,055 | 12,055 | 4,17 | 4,426 |
| Compósito 4 | 02-03-2014 | 14,59 | 1,24 | 13,35 | 1,232 | 10,836 | 10,836 | 4,17 | 4,291 |
| Compósito 5 | 06-03-2014 | 18,78 | 1,24 | 17,54 | 1,231 | 14,249 | 14,249 | 4,17 | 4,327 |
| Compósito 6 | 09-03-2014 | 14,25 | 1,24 | 13,01 | 1,234 | 10,543 | 10,543 | 4,17 | 4,426 |
| Compósito 7 | 13-03-2014 | 18,83 | 1,24 | 17,59 | 1,233 | 14,266 | 14,266 | 4,17 | 4,283 |
| Compósito 8 | 16-03-2014 | 12,54 | 1,24 | 11,30 | 1,234 | 9,157 | 9,157 | 4,17 | 4,304 |
| Compósito 9 | 20-03-2014 | 17,63 | 1,24 | 16,39 | 1,234 | 13,282 | 13,282 | 4,17 | 4,231 |
| Compósito 10 | 23-03-2014 | 13,60 | 1,24 | 12,36 | 1,234 | 10,016 | 10,016 | 4,17 | 4,222 |

*Tabla 54. Masas, densidades, volúmenes y concentraciones de cobre de soluciones de salida, columna 2.*

| Nº Muestra | Fecha | Masa (kg) | Tara día anterior (kg) | Masa solución (kg) | Densidad (kg/L) | Vol Inicial (L) | Vol. Final (L) | [Cu] Inicial (g/L) | [Cu] Final (g/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 06-02-2014 | | | | | | | | |
| 1 | 07-02-2014 | 3,90 | 1,22 | 2,68 | 1,253 | 2,779 | 2,139 | 4,17 | 5,903 |
| 2 | 08-02-2014 | 4,48 | 2,95 | 1,53 | 1,248 | 1,226 | 1,226 | 4,17 | 5,311 |
| 3 | 09-02-2014 | 6,52 | 3,54 | 2,98 | 1,241 | 2,401 | 2,401 | 4,17 | 4,793 |
| 4 | 10-02-2014 | 9,04 | 5,60 | 3,44 | 1,235 | 2,785 | 2,785 | 4,17 | 4,520 |
| 5 | 11-02-2014 | 11,72 | 8,16 | 3,56 | 1,235 | 2,883 | 2,883 | 4,17 | 4,578 |
| 6 | 12-02-2014 | 14,30 | 10,81 | 3,49 | 1,236 | 2,824 | 2,824 | 4,17 | 4,327 |
| 7 | 13-02-2014 | 16,76 | 13,36 | 3,40 | 1,235 | 2,753 | 2,753 | 4,17 | 4,464 |
| 8 | 14-02-2014 | 20,65 | 15,80 | 4,85 | 1,234 | 3,930 | 3,930 | 4,17 | 4,294 |
| 9 | 15-02-2014 | 4,14 | 1,22 | 2,92 | 1,233 | 2,368 | 2,368 | 4,17 | 4,204 |
| 10 | 16-02-2014 | 8,05 | 3,22 | 4,83 | 1,233 | 3,917 | 3,917 | 4,17 | 4,155 |
| Compósito 1 | 20-02-2014 | 17,73 | 1,22 | 16,51 | 1,234 | 13,379 | 13,379 | 4,17 | 4,320 |
| Compósito 2 | 23-02-2014 | 13,73 | 1,24 | 12,49 | 1,233 | 10,130 | 10,130 | 4,17 | 4,278 |
| Compósito 3 | 27-02-2014 | 17,98 | 1,24 | 16,74 | 1,232 | 13,588 | 13,588 | 4,17 | 4,559 |
| Compósito 4 | 02-03-2014 | 13,86 | 1,24 | 12,62 | 1,233 | 10,235 | 10,235 | 4,17 | 4,510 |
| Compósito 5 | 06-03-2014 | 17,91 | 1,24 | 16,67 | 1,232 | 13,531 | 13,531 | 4,17 | 4,453 |
| Compósito 6 | 09-03-2014 | 13,61 | 1,24 | 12,37 | 1,234 | 10,024 | 10,024 | 4,17 | 4,429 |
| Compósito 7 | 13-03-2014 | 18,11 | 1,24 | 16,87 | 1,234 | 13,671 | 13,671 | 4,17 | 4,314 |
| Compósito 8 | 16-03-2014 | 13,89 | 1,24 | 12,65 | 1,234 | 10,251 | 10,251 | 4,17 | 4,176 |
| Compósito 9 | 20-03-2014 | 17,99 | 1,24 | 16,75 | 1,233 | 13,585 | 13,585 | 4,17 | 4,301 |
| Compósito 10 | 23-03-2014 | 13,84 | 1,24 | 12,60 | 1,232 | 10,227 | 10,227 | 4,17 | 4,238 |

*Tabla 55. Masas, densidades, volúmenes y concentraciones de cobre de soluciones de salida, columna 3.*

| Nº Muestra | Fecha | Masa (kg) | Tara día anterior (kg) | Masa solución (kg) | Densidad (kg/L) | Vol Inicial (L) | Vol. Final (L) | [Cu] Inicial (g/L) | [Cu] Final (g/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 11-02-2014 | | | | | | | | |
| 1 | 12-02-2014 | 3,55 | 1,22 | 2,33 | 1,260 | 2,609 | 1,849 | 4,17 | 5,967 |
| 2 | 13-02-2014 | 6,80 | 2,65 | 4,15 | 1,242 | 3,341 | 3,341 | 4,17 | 4,746 |
| 3 | 14-02-2014 | 10,09 | 5,84 | 4,25 | 1,239 | 3,430 | 3,430 | 4,17 | 4,549 |
| 4 | 15-02-2014 | 13,43 | 9,12 | 4,31 | 1,235 | 3,490 | 3,490 | 4,17 | 4,420 |
| 5 | 16-02-2014 | 16,70 | 12,48 | 4,22 | 1,236 | 3,414 | 3,414 | 4,17 | 4,509 |
| 6 | 17-02-2014 | 19,90 | 15,72 | 4,18 | 1,236 | 3,382 | 3,382 | 4,17 | 4,589 |
| 7 | 18-02-2014 | 23,05 | 18,88 | 4,17 | 1,235 | 3,377 | 3,377 | 4,17 | 4,471 |
| 8 | 19-02-2014 | 5,39 | 1,22 | 4,17 | 1,232 | 3,385 | 3,385 | 4,17 | 4,337 |
| 9 | 20-02-2014 | 5,36 | 1,22 | 4,14 | 1,234 | 3,355 | 3,355 | 4,17 | 4,333 |
| 10 | 21-02-2014 | 5,35 | 1,22 | 4,13 | 1,233 | 3,350 | 3,350 | 4,17 | 4,327 |
| Compósito 1 | 25-02-2014 | 17,57 | 1,22 | 16,35 | 1,233 | 13,260 | 13,260 | 4,17 | 4,460 |
| Compósito 2 | 28-02-2014 | 13,42 | 1,22 | 12,20 | 1,231 | 9,911 | 9,911 | 4,17 | 4,437 |
| Compósito 3 | 04-03-2014 | 17,34 | 1,22 | 16,12 | 1,233 | 13,074 | 13,074 | 4,17 | 4,181 |
| Compósito 4 | 07-03-2014 | 13,29 | 1,22 | 12,07 | 1,233 | 9,789 | 9,789 | 4,17 | 4,290 |
| Compósito 5 | 11-03-2014 | 16,39 | 1,24 | 15,15 | 1,236 | 12,257 | 12,257 | 4,17 | 4,278 |
| Compósito 6 | 14-03-2014 | 13,52 | 1,24 | 12,28 | 1,234 | 9,951 | 9,951 | 4,17 | 4,395 |
| Compósito 7 | 18-03-2014 | 19,90 | 1,24 | 18,66 | 1,234 | 15,122 | 15,122 | 4,17 | 4,294 |
| Compósito 8 | 21-03-2014 | 11,11 | 1,24 | 9,87 | 1,231 | 8,018 | 8,018 | 4,17 | 4,325 |
| Compósito 9 | 25-03-2014 | 19,33 | 1,24 | 18,09 | 1,233 | 14,672 | 14,672 | 4,17 | 4,352 |
| Compósito 10 | 28-03-2014 | 12,99 | 1,24 | 11,75 | 1,234 | 9,522 | 9,522 | 4,17 | 4,384 |

.

*Tabla 56. Masas, densidades, volúmenes y concentraciones de cobre de soluciones de salida, columna 4.*

| Nº Muestra | Fecha | Masa (kg) | Tara día anterior (kg) | Masa solución (kg) | Densidad (kg/L) | Vol Inicial (L) | Vol. Final (L) | [Cu] Inicial (g/L) | [Cu] Final (g/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 04-02-2014 | | | | | | | | |
| 1 | 05-02-2014 | 3,99 | 1,22 | 2,77 | 1,250 | 2,853 | 2,216 | 4,17 | 4,866 |
| 2 | 06-02-2014 | 6,69 | 3,03 | 3,66 | 1,243 | 2,944 | 2,944 | 4,17 | 4,651 |
| 3 | 07-02-2014 | 9,15 | 5,74 | 3,41 | 1,240 | 2,750 | 2,750 | 4,17 | 4,478 |
| 4 | 08-02-2014 | 11,71 | 8,23 | 3,48 | 1,238 | 2,811 | 2,811 | 4,17 | 4,541 |
| 5 | 09-02-2014 | 16,18 | 10,77 | 5,41 | 1,235 | 4,381 | 4,381 | 4,17 | 4,448 |
| 6 | 10-02-2014 | 19,42 | 15,27 | 4,15 | 1,235 | 3,360 | 3,360 | 4,17 | 4,260 |
| 7 | 11-02-2014 | 22,86 | 18,45 | 4,41 | 1,233 | 3,577 | 3,577 | 4,17 | 4,259 |
| 8 | 12-02-2014 | 5,39 | 1,22 | 4,17 | 1,233 | 3,382 | 3,382 | 4,17 | 4,420 |
| 9 | 13-02-2014 | 8,56 | 4,47 | 4,09 | 1,233 | 3,317 | 3,317 | 4,17 | 4,241 |
| 10 | 14-02-2014 | 11,79 | 7,62 | 4,17 | 1,234 | 3,379 | 3,379 | 4,17 | 4,230 |
| Compósito 1 | 18-02-2014 | 18,00 | 1,22 | 16,78 | 1,235 | 13,587 | 13,587 | 4,17 | 4,390 |
| Compósito 2 | 21-02-2014 | 13,90 | 1,22 | 12,68 | 1,234 | 10,276 | 10,276 | 4,17 | 4,362 |
| Compósito 3 | 25-02-2014 | 18,40 | 1,24 | 17,16 | 1,232 | 13,929 | 13,929 | 4,17 | 4,526 |
| Compósito 4 | 28-02-2014 | 14,06 | 1,24 | 12,82 | 1,234 | 10,389 | 10,389 | 4,17 | 4,397 |
| Compósito 5 | 04-03-2014 | 18,34 | 1,24 | 17,10 | 1,233 | 13,869 | 13,869 | 4,17 | 4,232 |
| Compósito 6 | 07-03-2014 | 14,11 | 1,24 | 12,87 | 1,232 | 10,446 | 10,446 | 4,17 | 4,346 |
| Compósito 7 | 11-03-2014 | 18,19 | 1,24 | 16,95 | 1,232 | 13,758 | 13,758 | 4,17 | 4,320 |
| Compósito 8 | 14-03-2014 | 13,63 | 1,24 | 12,39 | 1,232 | 10,057 | 10,057 | 4,17 | 4,329 |
| Compósito 9 | 18-03-2014 | 21,84 | 1,24 | 20,60 | 1,234 | 16,694 | 16,694 | 4,17 | 4,221 |
| Compósito 10 | 21-03-2014 | 13,63 | 1,24 | 12,39 | 1,233 | 10,049 | 10,049 | 4,17 | 4,357 |

*Tabla 57. Masas, densidades, volúmenes y concentraciones de cobre de soluciones de salida, columna 5.*

| Nº Muestra | Fecha | Masa (kg) | Tara día anterior (kg) | Masa solución (kg) | Densidad (kg/L) | Vol Inicial (L) | Vol. Final (L) | [Cu] Inicial (g/L) | [Cu] Final (g/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 11-02-2014 | | | | | | | | |
| 1 | 12-02-2014 | 4,81 | 1,22 | 3,59 | 1,254 | 3,647 | 2,863 | 4,17 | 5,783 |
| 2 | 13-02-2014 | 7,40 | 3,87 | 3,53 | 1,243 | 2,840 | 2,840 | 4,17 | 4,934 |
| 3 | 14-02-2014 | 11,38 | 6,45 | 4,93 | 1,239 | 3,979 | 3,979 | 4,17 | 4,772 |
| 4 | 15-02-2014 | 14,46 | 10,39 | 4,07 | 1,235 | 3,296 | 3,296 | 4,17 | 4,497 |
| 5 | 16-02-2014 | 17,33 | 13,50 | 3,83 | 1,236 | 3,099 | 3,099 | 4,17 | 4,564 |
| 6 | 17-02-2014 | 20,31 | 16,36 | 3,95 | 1,236 | 3,196 | 3,196 | 4,17 | 4,206 |
| 7 | 18-02-2014 | 23,19 | 19,22 | 3,97 | 1,236 | 3,212 | 3,212 | 4,17 | 4,546 |
| 8 | 19-02-2014 | 5,22 | 1,22 | 4,00 | 1,232 | 3,247 | 3,247 | 4,17 | 4,372 |
| 9 | 20-02-2014 | 5,09 | 1,22 | 3,87 | 1,234 | 3,136 | 3,136 | 4,17 | 4,376 |
| 10 | 21-02-2014 | 5,13 | 1,22 | 3,91 | 1,233 | 3,171 | 3,171 | 4,17 | 4,364 |
| Compósito 1 | 25-02-2014 | 16,75 | 1,22 | 15,53 | 1,231 | 12,616 | 12,616 | 4,17 | 4,424 |
| Compósito 2 | 28-02-2014 | 14,48 | 1,22 | 13,26 | 1,231 | 10,772 | 10,772 | 4,17 | 4,497 |
| Compósito 3 | 04-03-2014 | 18,80 | 1,22 | 17,58 | 1,232 | 14,269 | 14,269 | 4,17 | 4,387 |
| Compósito 4 | 07-03-2014 | 14,16 | 1,22 | 12,94 | 1,231 | 10,512 | 10,512 | 4,17 | 4,413 |
| Compósito 5 | 11-03-2014 | 18,15 | 1,24 | 16,91 | 1,233 | 13,715 | 13,715 | 4,17 | 4,214 |
| Compósito 6 | 14-03-2014 | 13,47 | 1,24 | 12,23 | 1,233 | 9,919 | 9,919 | 4,17 | 4,248 |
| Compósito 7 | 18-03-2014 | 21,85 | 1,24 | 20,61 | 1,234 | 16,702 | 16,702 | 4,17 | 4,335 |
| Compósito 8 | 21-03-2014 | 13,88 | 1,24 | 12,64 | 1,233 | 10,251 | 10,251 | 4,17 | 4,309 |
| Compósito 9 | 25-03-2014 | 18,78 | 1,24 | 17,54 | 1,232 | 14,237 | 14,237 | 4,17 | 4,240 |
| Compósito 10 | 28-03-2014 | 13,91 | 1,24 | 12,67 | 1,234 | 10,267 | 10,267 | 4,17 | 4,160 |

A continuación se presentan los resultados de las mediciones de pH, Eh y conductividad de las soluciones de salida.

*Tabla 58. pH y Eh soluciones de salida, columna 1.*

| **Muestra** | **pH** | **Eh (mV)** |
|---|---|---|
| Muestra Diaria 1 | 1,71 | 317 |
| Muestra Diaria 2 | 1,76 | 314 |
| Muestra Diaria 3 | 1,87 | 307 |
| Muestra Diaria 4 | 1,91 | 306 |
| Muestra Diaria 5 | 1,86 | 307 |
| Muestra Diaria 6 | 1,84 | 309 |
| Muestra Diaria 7 | 1,84 | 309 |
| Muestra Diaria 8 | 1,83 | 310 |
| Muestra Diaria 9 | 1,85 | 309 |
| Muestra Diaria 10 | 1,87 | 308 |
| Comp 1 | 1,86 | 308 |
| Comp 2 | 1,86 | 309 |
| Comp 3 | 1,85 | 310 |
| Comp 4 | 1,75 | 316 |
| Comp 5 | 1,37 | 318 |
| Comp 6 | 1,36 | 320 |
| Comp 7 | 1,39 | 317 |
| Comp 8 | 1,37 | 318 |
| Comp 9 | 1,50 | 311 |
| Comp 10 | 1,50 | 311 |

*Tabla 59. pH y Eh soluciones de salida, columna 2.*

| Muestra | pH | Eh (mV) |
|---|---|---|
| Muestra Diaria 1 | 1,76 | 314 |
| Muestra Diaria 2 | 1,84 | 310 |
| Muestra Diaria 3 | 1,90 | 306 |
| Muestra Diaria 4 | 1,90 | 306 |
| Muestra Diaria 5 | 1,84 | 309 |
| Muestra Diaria 6 | 1,87 | 309 |
| Muestra Diaria 7 | 1,89 | 306 |
| Muestra Diaria 8 | 1,86 | 308 |
| Muestra Diaria 9 | 1,91 | 305 |
| Muestra Diaria 10 | 1,94 | 304 |
| Comp 1 | 1,94 | 304 |
| Comp 2 | 1,92 | 305 |
| Comp 3 | 1,75 | 314 |
| Comp 4 | 1,69 | 317 |
| Comp 5 | 1,37 | 318 |
| Comp 6 | 1,35 | 320 |
| Comp 7 | 1,39 | 317 |
| Comp 8 | 1,38 | 317 |
| Comp 9 | 1,54 | 309 |
| Comp 10 | 1,52 | 310 |

*Tabla 60. pH y Eh soluciones de salida, columna 3.*

| Muestra | pH | Eh (mV) |
|---|---|---|
| Muestra Diaria 1 | 1,70 | 317 |
| Muestra Diaria 2 | 1,76 | 314 |
| Muestra Diaria 3 | 1,78 | 313 |
| Muestra Diaria 4 | 1,80 | 312 |
| Muestra Diaria 5 | 1,79 | 312 |
| Muestra Diaria 6 | 1,78 | 313 |
| Muestra Diaria 7 | 1,77 | 313 |
| Muestra Diaria 8 | 1,77 | 314 |
| Muestra Diaria 9 | 1,75 | 314 |
| Muestra Diaria 10 | 1,76 | 315 |
| Comp 1 | 1,82 | 312 |
| Comp 2 | 1,79 | 314 |
| Comp 3 | 1,51 | 311 |
| Comp 4 | 1,51 | 311 |
| Comp 5 | 1,59 | 306 |
| Comp 6 | 1,41 | 315 |
| Comp 7 | 1,51 | 310 |
| Comp 8 | 1,48 | 312 |
| Comp 9 | 1,52 | 310 |
| Comp 10 | 1,50 | 314 |

*Tabla 61. pH y Eh soluciones de salida, columna 4.*

| **Muestra** | **pH** | **Eh (mV)** |
|---|---|---|
| Muestra Diaria 1 | 1,58 | 324 |
| Muestra Diaria 2 | 1,75 | 315 |
| Muestra Diaria 3 | 1,79 | 312 |
| Muestra Diaria 4 | 1,80 | 312 |
| Muestra Diaria 5 | 1,85 | 309 |
| Muestra Diaria 6 | 1,88 | 307 |
| Muestra Diaria 7 | 1,82 | 310 |
| Muestra Diaria 8 | 1,79 | 313 |
| Muestra Diaria 9 | 1,77 | 313 |
| Muestra Diaria 10 | 1,77 | 314 |
| Comp 1 | 1,75 | 314 |
| Comp 2 | 1,92 | 305 |
| Comp 3 | 1,95 | 305 |
| Comp 4 | 1,77 | 316 |
| Comp 5 | 1,46 | 314 |
| Comp 6 | 1,42 | 316 |
| Comp 7 | 1,37 | 318 |
| Comp 8 | 1,36 | 318 |
| Comp 9 | 1,53 | 310 |
| Comp 10 | 1,48 | 312 |

*Tabla 62. pH y Eh soluciones de salida, columna 5.*

| **Muestra** | **pH** | **Eh (mV)** |
|---|---|---|
| Muestra Diaria 1 | 1,71 | 318 |
| Muestra Diaria 2 | 1,74 | 315 |
| Muestra Diaria 3 | 1,74 | 316 |
| Muestra Diaria 4 | 1,76 | 313 |
| Muestra Diaria 5 | 1,74 | 315 |
| Muestra Diaria 6 | 1,74 | 315 |
| Muestra Diaria 7 | 1,75 | 315 |
| Muestra Diaria 8 | 1,70 | 317 |
| Muestra Diaria 9 | 1,69 | 318 |
| Muestra Diaria 10 | 1,70 | 317 |
| Comp 1 | 1,82 | 315 |
| Comp 2 | 1,78 | 316 |
| Comp 3 | 1,54 | 309 |
| Comp 4 | 1,56 | 308 |
| Comp 5 | 1,52 | 310 |
| Comp 6 | 1,34 | 319 |
| Comp 7 | 1,51 | 311 |
| Comp 8 | 1,44 | 314 |
| Comp 9 | 1,44 | 314 |
| Comp 10 | 1,42 | 316 |

*Tabla 63. Conductividades soluciones de salida.*

| | Conductividad (mS/cm) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Muestra** | **Columna 1** | **Columna 2** | **Columna 3** | **Columna 4** | **Columna 5** |
| Muestra Diaria 1 | 103,7 | 102,3 | 101,7 | 103,6 | 99,8 |
| Muestra Diaria 2 | 98,0 | 98,6 | 97,4 | 96,9 | 97,1 |
| Muestra Diaria 3 | 96,3 | 96,1 | 95,8 | 96,2 | 96,0 |
| Muestra Diaria 4 | 95,4 | 94,9 | 95,5 | 94,3 | 95,4 |
| Muestra Diaria 5 | 95,0 | 94,8 | 94,6 | 94,0 | 94,6 |
| Muestra Diaria 6 | 95,7 | 94,8 | 94,2 | 93,3 | 94,2 |
| Muestra Diaria 7 | 95,6 | 95,0 | 94,8 | 95,0 | 94,3 |
| Muestra Diaria 8 | 94,6 | 94,5 | 93,2 | 94,1 | 93,7 |
| Muestra Diaria 9 | 94,2 | 94,3 | 94,8 | 94,2 | 95,8 |
| Muestra Diaria 10 | 93,9 | 93,9 | 94,4 | 93,9 | 94,2 |
| Comp 1 | 94,6 | 94,5 | 93,8 | 93,5 | 93,9 |
| Comp 2 | 94,5 | 93,9 | 93,5 | 94,3 | 93,6 |
| Comp 3 | 94,3 | 94,3 | 93,6 | 93,8 | 93,5 |
| Comp 4 | 94,2 | 94,7 | 93,8 | 93,3 | 93,7 |
| Comp 5 | 93,6 | 93,6 | 92,4 | 93,5 | 93,2 |
| Comp 6 | 93,8 | 93,5 | 93,2 | 93,6 | 93,2 |
| Comp 7 | 93,3 | 93,4 | 93,5 | 93,2 | 93,3 |
| Comp 8 | 93,6 | 93,5 | 93,3 | 93,2 | 93,6 |
| Comp 9 | 93,3 | 93,4 | 93,7 | 93,5 | 94,2 |
| Comp 10 | 94,0 | 93,8 | 94,0 | 93,4 | 93,4 |

Se presentan los análisis de laboratorio de las soluciones de salida para cada columna:

*Tabla 64. Análisis de laboratorio soluciones de salida, columna 1.*

| **Muestra** | **Cu** | **Fe** | **Cl-** | **Fe+2** | **H+** |
|---|---|---|---|---|---|
| | **(g/l)** | **(g/l)** | **(g/l)** | **(g/l)** | **(g/l)** |
| Col 1-Dren-Día 2 (07/02) | 6,001 | 6,796 | 205 | 3,2 | 0,1 |
| Col 1-Dren-Día 3 (08/02) | 4,810 | 6,781 | 427 | 3,5 | 0,1 |
| Col 1-Dren-Día 4 (09/02) | 4,766 | 6,695 | 285 | 3,0 | 0,1 |
| Col 1-Dren-Día 5 (10/02) | 4,493 | 6,447 | 198 | 3,3 | 0,1 |
| Col 1-Dren-Día 6 (11/02) | 4,414 | 6,573 | 108 | 3,5 | 2,1 |
| Col 1-Dren-Día 7 (12/02) | 4,487 | 6,871 | 148 | 3,7 | 2,0 |
| Col 1-Dren-Día 8 (13/02) | 4,343 | 6,735 | 191 | 4,0 | 1,9 |
| Col 1-Dren-Día 9 (14/02) | 4,340 | 6,819 | 122 | 4,2 | 1,9 |
| Col 1-Dren-Día 10 (15/02) | 4,619 | 6,841 | 169 | 4,7 | 1,8 |
| Col 1-Dren-Día 11 (16/02) | 4,259 | 6,782 | 198 | 4,8 | 1,7 |
| Col 1 - Comp 1 - (17-20/02) | 4,209 | 5,874 | 105 | 5,1 | 1,0 |
| Col 1 - Comp 2 - (21-23/02) | 4,341 | 5,977 | 103 | 5,5 | 1,0 |
| Col 1 - Comp 3 - (24-27/02) | 4,426 | 5,412 | 88,7 | 2,4 | 1,8 |
| Col 1 - Comp 4 - (28/02-02/03) | 4,291 | 5,212 | 87,3 | 2,2 | 1,9 |
| Col 1 - Comp 5 - (03-06/03) | 4,327 | 5,796 | 85,8 | 2,4 | 1,7 |
| Col 1 - Comp 6 -(07-09/03) | 4,426 | 5,889 | 86,5 | 2,3 | 1,7 |
| Col 1 - Comp 7 - (10-13/03) | 4,283 | 6,164 | 86,50 | 2,4 | 2,2 |
| Col 1 - Comp 8 - (14-16/03) | 4,304 | 6,223 | 85,61 | 2,4 | 2,1 |
| Col 1 - Comp 9 - (17-20/03) | 4,231 | 5,781 | 87,0 | 2,6 | 1,8 |
| Col 1 - Comp 10 - (21-23/03) | 4,222 | 5,766 | 87,7 | 2,7 | 1,8 |

*Tabla 65. Análisis de laboratorio soluciones de salida, columna 2.*

| Muestra | Cu | Fe | Cl- | Fe+2 | H+ |
|---|---|---|---|---|---|
| | (g/l) | (g/l) | (g/l) | (g/l) | (g/l) |
| Col 2-Dren-Día 2 (07/02) | 5,903 | 7,009 | 166 | 3,0 | 0,2 |
| Col 2-Dren-Día 3 (08/02) | 5,311 | 6,920 | 191 | 3,5 | 0,1 |
| Col 2-Dren-Día 4 (09/02) | 4,793 | 6,688 | 287 | 3,3 | 0,1 |
| Col 2-Dren-Día 5 (10/02) | 4,520 | 6,574 | 142 | 3,5 | 0,1 |
| Col 2-Dren-Día 6 (11/02) | 4,578 | 7,030 | 161 | 3,8 | 2,0 |
| Col 2-Dren-Día 7 (12/02) | 4,327 | 6,660 | 206 | 3,9 | 2,1 |
| Col 2-Dren-Día 8 (13/02) | 4,464 | 6,897 | 122 | 3,9 | 2,0 |
| Col 2-Dren-Día 9 (14/02) | 4,294 | 6,515 | 129 | 3,9 | 1,9 |
| Col 2-Dren-Día 10 (15/02) | 4,204 | 6,522 | 172 | 4,2 | 1,9 |
| Col 2-Dren-Día 11 (16/02) | 4,155 | 6,438 | 110 | 4,1 | 1,9 |
| Col 1 - Comp 1 - (17-20/02) | 4,320 | 5,878 | 119 | 4,7 | 1,2 |
| Col 1 - Comp 2 - (21-23/02) | 4,278 | 5,852 | 115 | 5,2 | 1,1 |
| Col 2 - Comp 3 - (24-27/02) | 4,559 | 5,656 | 85,5 | 3,4 | 1,5 |
| Col 2 - Comp 4 - (28/02-02/03) | 4,510 | 5,333 | 85,9 | 2,9 | 1,7 |
| Col 2 - Comp 5 - (03-06/03) | 4,453 | 5,892 | 85,8 | 2,3 | 1,7 |
| Col 2 - Comp 6 - (07-09/03) | 4,429 | 5,738 | 86,9 | 2,2 | 1,7 |
| Col 2 - Comp 7 - (10-13/03) | 4,314 | 6,162 | 86,06 | 2,3 | 2,2 |
| Col 2 - Comp 8 - (14-16/03) | 4,176 | 6,115 | 86,05 | 2,3 | 2,1 |
| Col 2 - Comp 9 - (17-20/03) | 4,301 | 5,724 | 88,4 | 2,6 | 1,8 |
| Col 2 - Comp 10 - (21-23/03) | 4,238 | 5,647 | 87,0 | 2,6 | 1,8 |

*Tabla 66. Análisis de laboratorio soluciones de salida, columna 3.*

| Muestra | Cu | Fe | Cl- | Fe+2 | H+ |
|---|---|---|---|---|---|
| | (g/l) | (g/l) | (g/l) | (g/l) | (g/l) |
| Col 3-Dren-Día 2 (12/02) | 5,967 | 6,897 | 226 | 3,0 | 2,7 |
| Col 3-Dren-Día 3 (13/02) | 4,746 | 7,015 | 113 | 3,3 | 2,2 |
| Col 3-Dren-Día 4 (14/02) | 4,549 | 7,108 | 126 | 3,4 | 2,2 |
| Col 3-Dren-Día 5 (15/02) | 4,420 | 6,863 | 173 | 3,6 | 2,1 |
| Col 3-Dren-Día 6 (16/02) | 4,509 | 6,915 | 132 | 3,5 | 2,1 |
| Col 3-Dren-Día 7 (17/02) | 4,589 | 7,091 | 251 | 3,6 | 2,2 |
| Col 3-Dren-Día 8 (18/02) | 4,471 | 5668 | 111 | 3,6 | 1,3 |
| Col 3-Dren-Día 9 (19/02) | 4,337 | 5729 | 106 | 3,7 | 1,3 |
| Col 3-Dren-Día 10 (20/02) | 4,333 | 5696 | 113 | 3,6 | 1,4 |
| Col 3-Dren-Día 11 (21/02) | 4,327 | 5479 | 116 | 3,8 | 1,3 |
| Col 3 - Comp 1 - (22-25/02) | 4,460 | 5,512 | 84,8 | 2,7 | 1,6 |
| Col 3 - Comp 2 - (26-28/02) | 4,437 | 5,402 | 85,9 | 3,0 | 1,6 |
| Col 3 - Comp 3 - (01-04/03) | 4,181 | 5,869 | 85,5 | 3,4 | 1,3 |
| Col 3 - Comp 4 - (05-07/03) | 4,290 | 6,139 | 86,2 | 3,9 | 1,4 |
| Col 3 - Comp 5 - (08-11/03) | 4,278 | 6,763 | 87,38 | 3,9 | 1,5 |
| Col 3 - Comp 6 - (12-14/03) | 4,395 | 6,421 | 86,50 | 2,7 | 2,0 |
| Col 3 - Comp 7 - (15-18/03) | 4,294 | 5,896 | 85,6 | 2,6 | 1,8 |
| Col 3 - Comp 8 - (19-21/03) | 4,325 | 5,700 | 87,4 | 2,7 | 1,8 |
| Col 3 - Comp 9 (22-25/03) | 4,352 | 6,107 | 86,4 | 2,6 | 2,2 |
| Col 3 - Comp 10 (26-28/03) | 4,384 | 6,106 | 86,7 | 2,6 | 2,1 |

*Tabla 67. Análisis de laboratorio soluciones de salida, columna 4*

| Muestra | Cu | Fe | Cl- | Fe+2 | H+ |
|---|---|---|---|---|---|
| | (g/l) | (g/l) | (g/l) | (g/l) | (g/l) |
| Col 4-Dren-Día 2 (05/02) | 4,866 | 7,309 | 234 | 3,2 | 0,4 |
| Col 4-Dren-Día 3 (06/02) | 4,651 | 7,616 | 330 | 3,7 | 0,1 |
| Col 4-Dren-Día 4 (07/02) | 4,478 | 7,098 | 158 | 3,8 | 0,1 |
| Col 4-Dren-Día 5 (08/02) | 4,541 | 6,956 | 196 | 3,8 | 0,1 |
| Col 4-Dren-Día 6 (09/02) | 4,448 | 6,895 | 292 | 3,4 | 0,1 |
| Col 4-Dren-Día 7 (10/02) | 4,260 | 6,607 | 211 | 3,4 | 0,1 |
| Col 4-Dren-Día 8 (11/02) | 4,259 | 7,023 | 203 | 3,5 | 2,0 |
| Col 4-Dren-Día 9 (12/02) | 4,420 | 6,891 | 230 | 3,4 | 2,0 |
| Col 4-Dren-Día 10 (13/02) | 4,241 | 6,585 | 185 | 3,5 | 2,1 |
| Col 4-Dren-Día 11 (14/02) | 4,230 | 6,575 | 205 | 3,5 | 2,1 |
| Col 4 - Comp 1 - (15-18/02) | 4,39 | 5,758 | 114 | 3,6 | 1,4 |
| Col 4 - Comp 2 - (19-21/02) | 4,362 | 6,238 | 113 | 5,9 | 0,9 |
| Col 4 - Comp 3 - (22-25/02) | 4,526 | 5,748 | 86 | 4,2 | 1,3 |
| Col 4 - Comp 4 - (26-28/02) | 4,397 | 5,368 | 86,6 | 2,6 | 1,7 |
| Col 4 - Comp 5 - (01-04/03) | 4,232 | 5,848 | 87,2 | 2,2 | 1,7 |
| Col 4 - Comp 6 - (05-07/03) | 4,346 | 5,732 | 85,1 | 2,2 | 1,8 |
| Col 4 - Comp 7 - (08-11/03) | 4,320 | 6,197 | 85,62 | 2,2 | 2,1 |
| Col 4 - Comp 8 - (12-14/03) | 4,329 | 6,308 | 84,73 | 2,3 | 2,1 |
| Col 4 - Comp 9 - (15-18/03) | 4,221 | 5,886 | 87,0 | 2,7 | 1,7 |
| Col 4 - Comp 10 - (19-21/03) | 4,357 | 5,787 | 85,6 | 2,5 | 1,8 |

*Tabla 68. Análisis de laboratorio soluciones de salida, columna 5.*

| Muestra | Cu | Fe | Cl- | Fe+2 | H+ |
|---|---|---|---|---|---|
| | (g/l) | (g/l) | (g/l) | (g/l) | (g/l) |
| Col 5-Dren-Día 2 (12/02) | 5,783 | 7,184 | 242 | 3,0 | 2,6 |
| Col 5-Dren-Día 3 (13/02) | 4,934 | 6,975 | 300 | 3,1 | 2,4 |
| Col 5-Dren-Día 4 (14/02) | 4,772 | 7,210 | 129 | 3,2 | 2,3 |
| Col 5-Dren-Día 5 (15/02) | 4,497 | 6,810 | 159 | 3,3 | 2,2 |
| Col 5-Dren-Día 6 (16/02) | 4,564 | 6,960 | 148 | 3,3 | 2,2 |
| Col 5-Dren-Día 7 (17/02) | 4,206 | 6,526 | 115 | 3,4 | 2,2 |
| Col 5-Dren-Día 8 (18/02) | 4,546 | 5,898 | 110 | 3,5 | 1,4 |
| Col 5-Dren-Día 9 (19/02) | 4,372 | 5,675 | 102 | 3,5 | 1,4 |
| Col 5-Dren-Día 10 (20/02) | 4,376 | 5,602 | 125 | 3,3 | 1,4 |
| Col 5-Dren-Día 11 (21/02) | 4,364 | 5,724 | 106 | 3,5 | 1,5 |
| Col 5 - Comp 1 - (22-25/02) | 4,424 | 5,305 | 86,2 | 2,7 | 1,7 |
| Col 5 - Comp 2 - (26-28/02) | 4,497 | 5,419 | 85,5 | 2,8 | 1,7 |
| Col 5 - Comp 3 - (01-04/03) | 4,387 | 5,979 | 86,2 | 2,9 | 1,5 |
| Col 5 - Comp 4 - (05-07/03) | 4,413 | 6,22 | 85,1 | 3,2 | 1,4 |
| Col 5 - Comp 5 - (08-11/03) | 4,214 | 6,645 | 86,06 | 3,4 | 1,7 |
| Col 5 - Comp 6 - (12-14/03) | 4,248 | 6,238 | 85,62 | 2,3 | 2,1 |
| Col 5 - Comp 7 - (15-18/03) | 4,335 | 6,029 | 87,0 | 2,6 | 1,8 |
| Col 5 - Comp 8 - (19-21/03) | 4,309 | 5,474 | 86,6 | 2,5 | 1,9 |
| Col 5 - Comp 9 (22-25/03) | 4,240 | 6,064 | 86,4 | 2,6 | 2,2 |
| Col 5 - Comp 10 (26-28/03) | 4,160 | 6,073 | 85,7 | 2,6 | 2,2 |

A continuación se presentan las comparaciones entre las curvas de extracción de cobre por balance de masa diario y por balance de masa con estimación de parámetros:

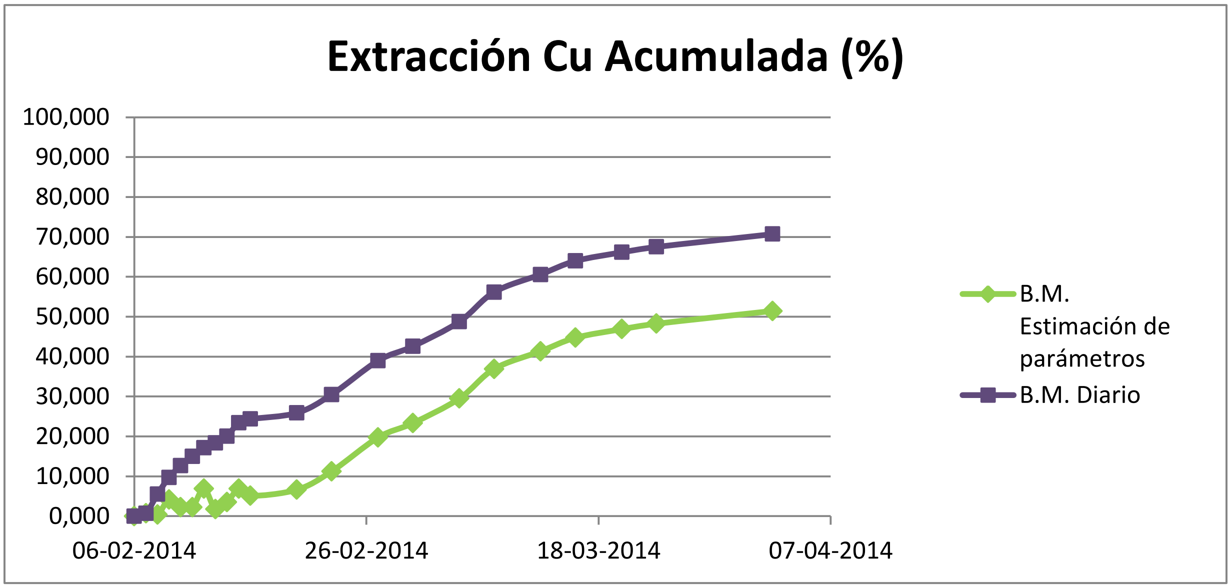



*Figura 87. Comparación extracciones de cobre, balances de masas diario y con estimación de parámetros, columna 1.*

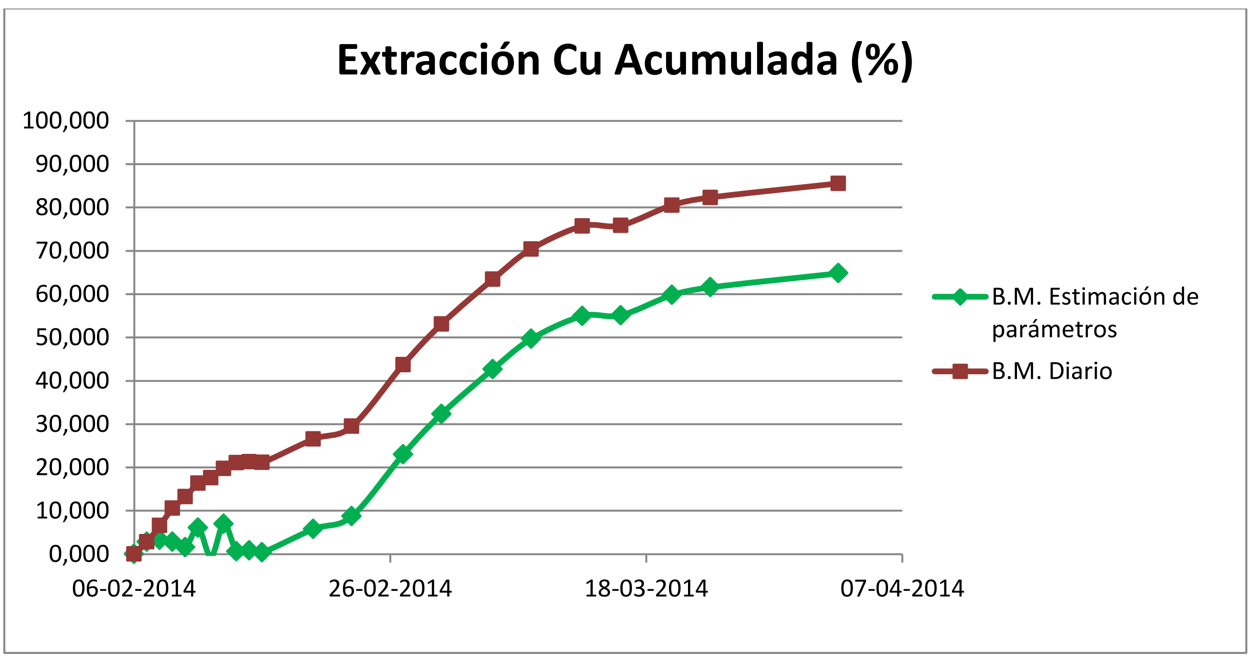



*Figura 88. Comparación extracciones de cobre, balances de masas diario y con estimación de parámetros, columna 2.*

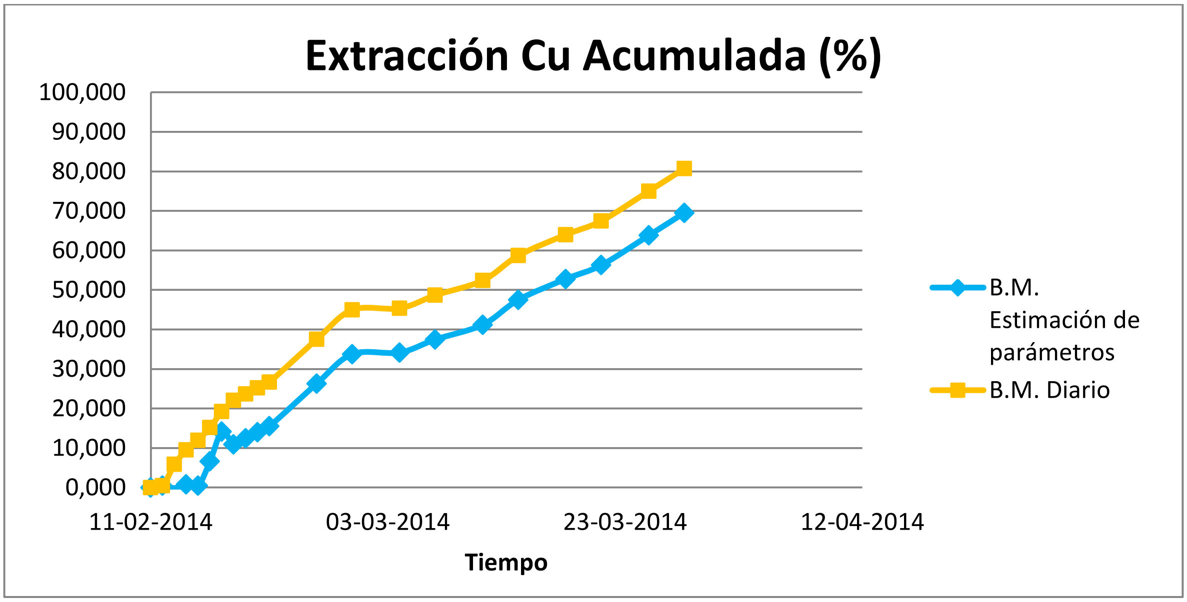



*Figura 89. Comparación extracciones de cobre, balances de masas diario y con estimación de parámetros, columna 3.*

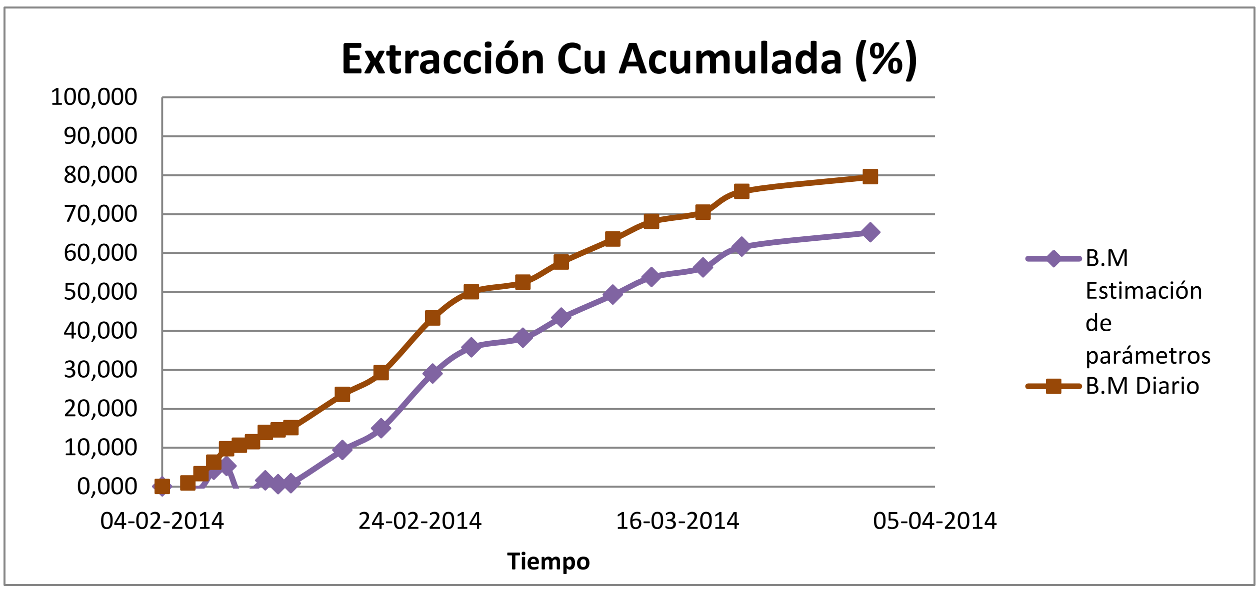



*Figura 90. Comparación extracciones de cobre, balances de masas diario y con estimación de parámetros, columna 4.*

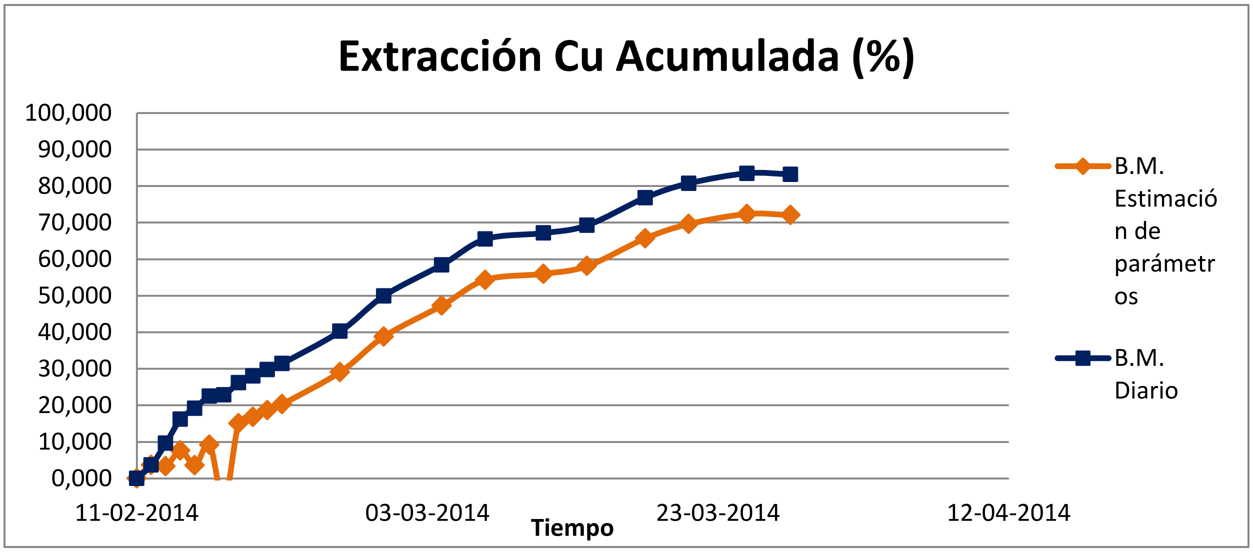



*Figura 91. Comparación extracciones de cobre, balances de masas diario y con estimación de parámetros, columna 5.*

# ANEXO C

En esta sección de anexos se presentan las extracciones de cobre por balance de masa con estimación de parámetros y luego los valores de extracciones ajustados por el factor de corrección. Se presentan los valores a continuación:

*Tabla 69. Extracciones de cobre por balance de masa con estimación de parámetros.*

| | Extraccion Real | | | |
|---|---|---|---|---|
| Tiempo (horas) | C1 | C2 | C3 | C4 |
| 0 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 24 | 0,720 | 2,794 | 0,435 | -3,164 |
| 48 | 0,380 | 3,273 | -0,145 | -0,330 |
| 72 | 4,183 | 2,842 | 0,783 | -0,307 |
| 96 | 2,213 | 1,550 | 0,444 | 4,241 |
| 120 | 2,212 | 6,062 | 6,627 | 5,188 |
| 144 | 6,876 | -0,619 | 14,124 | -2,051 |
| 168 | 1,740 | 6,978 | 10,879 | -0,836 |
| 192 | 3,506 | 0,635 | 12,470 | 1,565 |
| 216 | 6,880 | 0,852 | 14,009 | 0,515 |
| 240 | 5,099 | 0,381 | 15,490 | 0,816 |
| 336 | 6,634 | 5,786 | 26,313 | 9,306 |
| 408 | 11,225 | 8,733 | 33,761 | 14,909 |
| 504 | 19,715 | 22,968 | 34,166 | 28,993 |
| 576 | 23,323 | 32,340 | 37,472 | 35,691 |
| 672 | 29,477 | 42,653 | 41,198 | 38,133 |
| 744 | 36,903 | 49,645 | 47,500 | 43,355 |
| 840 | 41,338 | 54,947 | 52,778 | 49,216 |
| 912 | 44,714 | 55,113 | 56,276 | 53,758 |
| 1008 | 46,883 | 59,780 | 63,791 | 56,176 |
| 1080 | 48,241 | 61,557 | 66,451 | 61,513 |
| 1176 | **51,448** | **64,797** | **69,527** | **65,272** |

*Tabla 70. Extracciones de cobre corregidas, por balance de masa con estimación de parámetros.*

| Extraccion Real Corregida | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Tiempo (horas) | C1 | C2 | C3 | C4 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 24 | 0,55991014 | 1,79004835 | 0,30765993 | -1,94383947 |
| 48 | 0,29519102 | 2,09743324 | -0,10216411 | -0,20251079 |
| 72 | 3,25321265 | 1,82095287 | 0,55355697 | -0,18834198 |
| 96 | 1,72121864 | 0,99338889 | 0,31345105 | 2,60543365 |
| 120 | 1,72049462 | 3,88445491 | 4,68289439 | 3,18727687 |
| 144 | 5,34733974 | -0,39674042 | 9,98068905 | -1,26031608 |
| 168 | 1,35312705 | 4,47101079 | 7,68779973 | -0,51384184 |
| 192 | 2,72672202 | 0,4071255 | 8,81205922 | 0,96154574 |
| 216 | 5,35022622 | 0,54607563 | 9,89973017 | 0,31613974 |
| 240 | 3,96498042 | 0,24442452 | 10,9456812 | 0,50128565 |
| 336 | 5,15942752 | 3,7076714 | 18,5942015 | 5,71732451 |
| 408 | 8,72909793 | 5,59559057 | 23,857255 | 9,16001881 |
| 504 | 15,3320249 | 14,7168462 | 24,1432901 | 17,8126803 |
| 576 | 18,1373075 | 20,7221568 | 26,4797062 | 21,9278889 |
| 672 | 22,9235188 | 27,3301807 | 29,1126565 | 23,4283263 |
| 744 | 28,6981304 | 31,8105579 | 33,5660438 | 26,6366165 |
| 840 | 32,1471995 | 35,2077703 | 37,2954776 | 30,2377846 |
| 912 | 34,7725589 | 35,3139122 | 39,7672902 | 33,0280843 |
| 1008 | 36,4596065 | 38,3043977 | 45,078233 | 34,5137305 |
| 1080 | 37,5158521 | 39,4431902 | 46,9579506 | 37,7927422 |
| 1176 | **40,0100089** | **41,5189806** | **49,1310894** | **40,1020263** |

*Tabla 71. Valor de F(α) para cada punto de extracción de cobre.*

| F(alfa) | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Tiempo (horas) | Columna 1 | Columna 2 | Columna 3 | Columna 4 |
| 0 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 24 | 0,239 | 1,924 | 0,115 | -0,433 |
| 48 | 0,110 | 2,031 | -0,033 | -0,063 |
| 72 | 2,311 | 1,936 | 0,236 | -0,059 |
| 96 | 1,897 | 0,812 | 0,118 | 2,171 |
| 120 | 1,896 | 2,423 | 2,544 | 2,298 |
| 144 | 2,632 | -0,118 | 3,079 | -0,312 |
| 168 | 1,707 | 2,514 | 2,884 | -0,148 |
| 192 | 2,200 | 0,160 | 2,984 | 0,662 |
| 216 | 2,632 | 0,231 | 3,072 | 0,119 |
| 240 | 2,437 | 0,089 | 3,151 | 0,207 |
| 336 | 2,608 | 2,394 | 3,601 | 2,677 |
| 408 | 2,977 | 2,663 | 3,838 | 3,013 |
| 504 | 3,429 | 3,394 | 3,850 | 3,562 |
| 576 | 3,578 | 3,702 | 3,943 | 3,756 |
| 672 | 3,799 | 3,975 | 4,041 | 3,820 |
| 744 | 4,026 | 4,135 | 4,193 | 3,949 |
| 840 | 4,146 | 4,246 | 4,311 | 4,081 |
| 912 | 4,232 | 4,250 | 4,384 | 4,176 |
| 1008 | 4,285 | 4,341 | 4,532 | 4,224 |
| 1080 | 4,318 | 4,375 | 4,582 | 4,326 |
| 1176 | 4,392 | 4,435 | 4,638 | 4,394 |

# ANEXO D

El software ChemEQL permite saber las concentraciones de equilibrio de los compuestos presentes en un sistema, además de presentar las constantes de formación de los distintos productos, permite evaluar la precipitación y/o disolución de compuestos sólidos y además evaluar el efecto de la fuerza iónica en un sistema, a través de las metodologías de correcciones de Debye-Hückel, Gultenberg y Davies.

Además permite ver el efecto del aumento o disminución de la concentración de algún ión en particular que se desee estudiar, en la concentración de los distintos productos.

Se presentan a continuación las constantes de formación de los distintos productos para el sistema que se tiene en este trabajo de título:

$$(1)\frac{[CaOH^{+}]}{[Ca^{2+}]*[OH^{-}]} = 1{,}66\ x\ 10^{-13}$$

$$(2)\frac{[CaSO_4]}{[Ca^{2+}]*[SO_4{}^{2-}]} = 204{,}17$$

$$(3)\frac{[CuCl_2^{-}]}{[Cu^{+}]*[Cl^{-}]^2} = 316227{,}77$$

$$(4)\frac{[CuCl_3^{2-}]}{[Cu^{+}]*[Cl^{-}]^3} = 501187{,}23$$

$$(5)\frac{[CuOH^{+}]}{[Cu^{2+}]*[OH^{-}]} = 1{,}995\ x\ 10^{-8}$$

$$(6)\frac{[Cu(OH)_{2(s)}]}{[Cu^{2+}]*[OH^{-}]^2} = 6{,}31\ x\ 10^{-16}$$

$$(7)\frac{[Cu(OH)_3^{-}]}{[Cu^{2+}]*[OH^{-}]^3} = 3{,}16\ x\ 10^{-28}$$

$$(8)\frac{[Cu(OH)_4^{2-}]}{[Cu^{2+}]*[OH^{-}]^4} = 2{,}51\ x\ 10^{-40}$$

$$(9)\ \frac{[Cu_2(OH)_2^{2+}]}{[Cu^{2+}]^2 * [OH^-]^2} = 5{,}01\ x\ 10^{-11}$$

$$(10)\qquad \frac{[CuCl^+]}{[Cu^{2+}] * [Cl^-]} = 2{,}51$$

$$(11)\qquad \frac{[Cu^+] * [Cl^-]}{CuCl_{(s)}} = 3{,}2\ x\ 10^{-7}$$

$$(12)\qquad \frac{[CuSO_4]}{[Cu^{2+}] * [SO_4^{2-}]} = 229{,}09$$

$$(13)\qquad \frac{[FeOH^+]}{[Fe^{2+}] * [OH^-]} = 3{,}16\ x\ 10^{-10}$$

$$(14)\qquad \frac{[Fe(OH)_2(aq)]}{[Fe^{2+}] * [OH^-]^2} = 2{,}51\ x\ 10^{-21}$$

$$(15)\qquad \frac{[Fe(OH)_3^-]}{[Fe^{2+}] * [OH^-]^3} = 1\ x\ 10^{-32}$$

$$(16)\qquad \frac{[Fe(OH)_4^{2-}]}{[Fe^{2+}] * [OH^-]^4} = 3{,}98\ x\ 10^{-47}$$

$$(17)\qquad \frac{[FeCl^+]}{[Fe^{2+}] * [Cl^-]} = 1{,}38$$

$$(18)\qquad \frac{[FeCl^+] * [Cl^-]}{[FeCl_2]} = 0{,}91$$

$$(19)\qquad \frac{[FeSO_4]}{[Fe^{2+}] * [SO_4^{2-}]} = 158{,}49$$

$$(20)\qquad \frac{[FeOH^{2+}]}{[Fe^{3+}] * [OH^-]} = 0{,}006$$

$$(21)\qquad \frac{[Fe(OH)_2^+]}{[Fe^{3+}] * [OH^-]^2} = 2{,}14\ x\ 10^{-6}$$

(22) $$\frac{[Fe(OH)_{3(aq)}]}{[Fe^{3+}]*[OH^-]^3} = 2{,}75\ x\ 10^{-13}$$

(23) $$\frac{[Fe(OH)_4^-]}{[Fe^{3+}]*[OH^-]^4} = 2{,}51\ x\ 10^{22}$$

(24) $$\frac{[Fe_2(OH)_2^{4+}]}{[Fe^{3+}]^2*[OH^-]^2} = 0{,}0011$$

(25) $$\frac{[Fe_3(OH)_4^{5+}]}{[Fe^{3+}]^3*[OH^-]^4} = 5{,}01\ x\ 10^{-7}$$

(26) $$\frac{[FeSO_4^+]}{[Fe^{3+}]*[SO_4^{2-}]} = 10964{,}78$$

(27) $$\frac{[Fe(SO_4)_2^-]}{[Fe^{3+}]*[SO_4^{2-}]^2} = 239883{,}29$$

(28) $$\frac{[FeCl^{2+}]}{[Fe^{3+}]*[Cl^-]} = 30{,}199$$

(29) $$\frac{[FeCl_2^+]}{[Fe^{3+}]*[Cl^-]^2} = 134{,}9$$

(30) $$\frac{[FeCl_{3(aq)}]}{[Fe^{3+}]*[Cl^-]^3} = 13{,}49$$

(31) $$\frac{[HSO_4^-]}{[H^+]*[{SO_4}^{2-}]} = 97{,}72$$

(32) $$\frac{[{HSO_4}^-]*[H^+]}{[H_2SO_4]} = 10^3$$

(33) $$[H^+] * [OH^-] = 1\ x\ 10^{-14}$$

Las concentraciones de equilibrio de los distintos compuestos se muestran tal como las arroja el programa:

*Tabla 72. Constantes de equilibrio y concentración en el equilibrio de los distintos productos posibles presentes en el sistema.*

| Species | Stoich. Matrix | Log K | Conc. [mol/l] | Log conc. |
|---|---|---|---|---|
| **Ca++** | 1 0 0 0 0 0 0 0 | 0.0 | **4.651E-3** | -2.3 |
| **CaOH+** | 1 0 0 0 0 0 0 -1 | -12.8 | **3.073E-14** | -13.5 |
| **CaSO4** | 1 0 0 0 0 0 1 0 | 2.3 | **1.149E-3** | -2.9 |
| **Cu+** | 0 1 0 0 0 0 0 0 | 0.0 | **1.559E-10** | -9.8 |
| **CuCl2-** | 0 1 0 0 0 2 0 0 | 5.5 | **2.272E-4** | -3.6 |
| **CuCl3--** | 0 1 0 0 0 3 0 0 | 5.7 | **7.728E-4** | -3.1 |
| **Cu++** | 0 0 1 0 0 0 0 0 | 0.0 | **1.065E-2** | -2.0 |
| **CuOH+** | 0 0 1 0 0 0 0 -1 | -7.7 | **8.457E-9** | -8.1 |
| **Cu(OH)2** | 0 0 1 0 0 0 0 -2 | -15.2 | **1.065E-14** | -14.0 |
| **Cu(OH)3-** | 0 0 1 0 0 0 0 -3 | -27.5 | **2.124E-25** | -24.7 |
| **Cu(OH)4--** | 0 0 1 0 0 0 0 -4 | -39.6 | **6.717E-36** | -35.2 |
| **Cu2(OH)2++** | 0 0 2 0 0 0 0 -2 | -10.3 | **9.003E-12** | -11.0 |
| **CuCl+** | 0 0 1 0 0 1 0 0 | 0.4 | **5.740E-2** | -1.2 |
| **CuSO4(aq)** | 0 0 1 0 0 0 1 0 | 2.4 | **2.951E-3** | -2.5 |
| **Fe++** | 0 0 0 1 0 0 0 0 | 0.0 | **1.276E-2** | -1.9 |
| **FeOH+** | 0 0 0 1 0 0 0 -1 | -9.5 | **1.606E-10** | -9.8 |
| **Fe(OH)2(aq)** | 0 0 0 1 0 0 0 -2 | -20.6 | **5.078E-20** | -19.3 |
| **Fe(OH)3-** | 0 0 0 1 0 0 0 -3 | -32.0 | **8.049E-30** | -29.1 |
| **Fe(OH)4--** | 0 0 0 1 0 0 0 -4 | -46.4 | **1.276E-42** | -41.9 |
| **FeCl+** | 0 0 0 1 0 1 0 0 | 0.1 | **3.780E-2** | -1.4 |
| **FeSO4** | 0 0 0 1 0 0 1 0 | 2.2 | **2.447E-3** | -2.6 |
| **Fe+++** | 0 0 0 0 1 0 0 0 | 0.0 | **9.106E-5** | -4.0 |
| **FeOH++** | 0 0 0 0 1 0 0 -1 | -2.2 | **2.341E-5** | -4.6 |
| **Fe(OH)2+** | 0 0 0 0 1 0 0 -2 | -5.7 | **3.085E-7** | -6.5 |
| **Fe(OH)3(aq)** | 0 0 0 0 1 0 0 -3 | -12.6 | **1.582E-12** | -11.8 |
| **Fe(OH)4-** | 0 0 0 0 1 0 0 -4 | -21.6 | **5.745E-20** | -19.2 |
| **Fe2(OH)2++++** | 0 0 0 0 2 0 0 -2 | -3.0 | **1.474E-8** | -7.8 |
| **Fe3(OH)4+++++** | 0 0 0 0 3 0 0 -4 | -6.3 | **9.505E-13** | -12.0 |
| **FeSO4+** | 0 0 0 0 1 0 1 0 | 4.0 | **1.208E-3** | -2.9 |
| **Fe(SO4)2-** | 0 0 0 0 1 0 2 0 | 5.4 | **3.199E-5** | -4.5 |
| **FeCl++** | 0 0 0 0 1 1 0 0 | 1.5 | **5.903E-3** | -2.2 |
| **FeCl2+** | 0 0 0 0 1 2 0 0 | 2.1 | **5.659E-2** | -1.2 |
| **FeCl3(aq)** | 0 0 0 0 1 3 0 0 | 1.1 | **1.215E-2** | -1.9 |
| **Cl-** | 0 0 0 0 0 1 0 0 | 0.0 | **2.146E0** | 0.3 |
| **SO4--** | 0 0 0 0 0 0 1 0 | 0.0 | **1.210E-3** | -2.9 |
| **HSO4-** | 0 0 0 0 0 0 1 1 | 2.0 | **2.971E-3** | -2.5 |
| **OH-** | 0 0 0 0 0 0 0 -1 | -14.0 | **3.981E-13** | -12.4 |
| **H+** | 0 0 0 0 0 0 0 1 | 0.0 | **2.512E-2** | -1.6 |

# ANEXO E

## Materiales

A continuación se muestran los materiales utilizados para realizar las pruebas de lixiviación y también las mediciones de las distintas variables:



*Figura 92. Balanza.*



*Figura 93. Isocontenedor de solución lixiviante.*



*Figura 94. Bomba centrífuga Pedrollo, 0,5 HP.*




*Figura 95. Medidor de pH y Eh, Equilab, PL-600.*

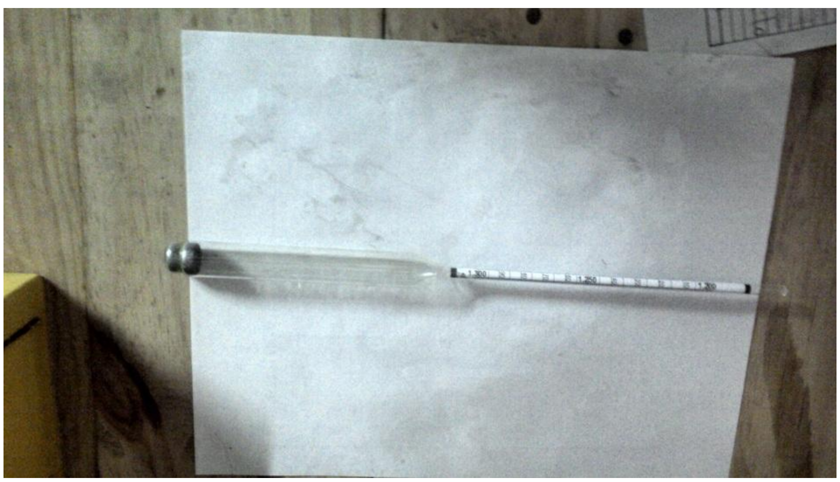


*Figura 96. Densímetro.*



*Figura 97. Probeta de vidrio, 1L.*




*Figura 98. Conductivímetro Merck.*




*Figura 99. Columnas en funcionamiento.*